



Shari Liliana Machado Alves

Licenciatura em Ciências de Engenharia do Ambiente

**Contribuição para o estudo do
tratamento de Águas residuais
provenientes da indústria de extração
de petróleo**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia do Ambiente – Perfil Engenharia Sanitária

Orientadora: Professora Doutora Rita Maurício Rodrigues
Rosa, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade
Nova de Lisboa

Júri:

Presidente: Prof. Doutor António Pedro de Macedo Coimbra Mano (Arguente)
Vogais: Prof. Doutora Leonor Miranda Monteiro do Amara
Prof. Doutora Rita Maurício Rodrigues Rosa



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Fevereiro de 2014



Shari Liliana Machado Alves

Licenciatura em Ciências de Engenharia do Ambiente

**Contribuição para o estudo do
tratamento de Águas residuais
provenientes da indústria de extração
de petróleo**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia do Ambiente – Perfil Engenharia Sanitária

Orientadora: Professora Doutora Rita Maurício Rodrigues
Rosa, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade
Nova de Lisboa

Júri:

Presidente: Prof. Doutor António Pedro de Macedo Coimbra Mano (Arguente)

Vogais: Prof. Doutora Leonor Miranda Monteiro do Amara

Prof. Doutora Rita Maurício Rodrigues Rosa



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Fevereiro de 2014

Contribuição para o estudo do tratamento de Águas residuais provenientes da indústria de extração de petróleo

© Copyright em nome de Shari Liliana Machado Alves da FCT/UNL

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Agradecimentos

À Professora Doutora Rita Maurício agradeço a amizade, disponibilidade e encorajamento que sempre demonstrou. Agradeço também a orientação, apoio e sugestões ao longo da dissertação.

Ao longo destes cinco anos pude contar com várias pessoas, que devem ser referidas:

Aos docentes da FCT/UNL que contribuíram para a minha formação.

A todo corpo não docente que, de modo direto ou indireto, me apoiou.

À Clara Simões, Irina Figueiredo e Joana Rito pelos momentos de amizade, carinho e presenças assíduas nesta caminhada.

Ao Tiago Lima, Rui Mendes e Ivo Pinto pela amizade e apoio. E também ao David Silva e Carla Rei pela amizade, partilha e disponibilidade ao longo do curso.

À equipa de voleibol da FCT, refúgio do *stress* e pelos momentos de conquistas experienciados.

Ao Ricardo Carragosela e Fábio Galindro pela amizade e contributo realizado.

Aos meus amigos Mafalda Realista, Diogo Apolónia, Diana Fialho, Susana Freire, Fátima Baldé, Rita Lobo, Inês Morais, Tiago Costa, Pedro Santos, Pedro Serrano e António Alves que sempre me acompanharam.

Por último, mas não menos importante:

Ao Bruno Fonseca, meu namorado e companheiro de muitas horas de trabalho, que sempre esteve comigo e colaborou nesta etapa. Agradeço o amor, carinho, amizade, paciência e dedicação.

Às mulheres da minha vida, a minha mãe e a minha avó, pelo amor incondicional e a dedicação incansável.

“Existem três coisas que não voltam atrás,
o tempo, as palavras e as oportunidades”

“Eu, a ciência, habito com a prudência
e encontro o conhecimento em conselhos”
Prov. 8.12

Resumo

O petróleo é um fator preponderante na tecnologia e no progresso. A sua principal utilização é na produção de energia, onde o seu consumo é líder relativamente às outras fontes de energia. Além da referida utilização, é também usado como produto primário na indústria química, nomeadamente na criação de produtos farmacêuticos, de plásticos e de lubrificantes.

Para além do petróleo, o principal fluxo proveniente da indústria de extração de petróleo é a água de produção, uma vez que está associada à formação geológica do petróleo. A composição desta água inclui partículas, óleo em suspensão e dissolvido, produtos químicos que são adicionados durante os processos de produção e extração, compostos orgânicos dissolvidos, gases dissolvidos (CO, CO₂, H₂S), metais pesados, compostos radioativos e também salinidade.

A preocupação com a gestão da água de produção não está apenas relacionada com a composição que apresenta, mas também com o volume de água produzido podendo atingir relações na ordem de - água-óleo - 3:1.

Os desafios ambientais atuais relacionados com a água de produção incluem a poluição das linhas de água e a escassez de água. O tratamento adequado da água de produção permite, por um lado reduzir o potencial de risco ambiental e por outro evidencia o carácter de fonte de água doce, que é preponderante nos países de produção de petróleo, com problemas hídricos. O presente trabalho teve como objetivo analisar as várias formas de tratamento das águas de produção, tendo em conta as tecnologias convencionais e as mais avançadas. Foram também apresentadas tecnologias que podem vir a ser incorporadas no tratamento da água de produção.

A água de produção pode ser tratada por tecnologias físicas, químicas, biológicas e térmicas. As tecnologias físicas e químicas são as mais utilizadas nas plataformas *offshore* visto que se adequam melhor às limitações de espaço. As tecnologias químicas têm custos significativos e produzem lamas químicas, classificadas como resíduo perigoso. O tratamento biológico é um método económico e sustentável.

As tecnologias de membrana são as melhores no tratamento da água de produção, pela qualidade do efluente final. O tratamento por ED/EDR e destilação por membrana são promissores, necessitando de estudos mais aprofundados para a água de produção.

A regulamentação de descarga da água de produção deve ser urgentemente elaborada e estar padronizada a nível mundial, para maior controlo e gestão do efluente. A reutilização deve ser encarada como uma solução benéfica para os problemas atuais.

Palavras-chave: petróleo, indústria petrolífera, água de produção, escassez de água, tratamento da água de produção, tecnologias de membrana, ED/EDR

Abstract

Oil is a preponderant factor in technology and progress. Its main use is in the production of energy, where its consumption is leading comparing with the others energy sources. Beyond of such use, it is also used as a primary product in the chemical industry, particularly in the creation of pharmaceuticals products, plastics and lubricants.

In addition to oil, the main flow from the oil extraction industry is produced water, since it is associated with the geological formation of oil. Produced water composition includes particles, dissolved and suspended oil, chemicals that are added during the extraction processes and dissolved organic compounds, dissolved gases (CO, CO₂, H₂S), heavy metals, radioactive compounds and also salinity.

The concern with the management of produce water is not only related to its composition, but also with the amount of it, that can reach a ratio of - water-to-oil - 3:1.

The current environmental challenges related to produced water includes pollution of streams and water scarcity. The proper treatment of produced water allows the reduction of environmental risk pollution and could be a source of freshwater, which is preponderant in producing oil countries with water scarcity.

This study aimed to analyse the various forms of produced water treatment, taking into account the conventional and the most advanced technologies. It was also studied, new and promise technologies that may be incorporated in produced water treatment.

The produced water can be treated by physical, chemical, biological and thermal technologies. Physical and chemical technologies are the most used on offshore platforms due to its space limitations. Chemical technologies have significant costs and produce chemical sludge classified as hazardous wastes. Biological treatment is an economical and sustainable method.

The membrane technologies are the best produced water treatment because of the quality of the final effluent that is achieved. Treatment with ED / EDR or membrane distillation is promising, although they require further studies for this kind of effluent.

The regulation of the discharge of produced water must be urgently developed and being standardized worldwide for greater control and management of the effluent. The reuse of produced water should be seen as a beneficial solution to current problems.

Keywords: oil, oil industry, produced water, water scarcity, produced water treatment, membrane technologies, ED / EDR

Símbolos e notações

API - American Petroleum Institute

AREP – Águas residuais da extração do petróleo

BAF- Biological aerated filters

Bbl/d – Barrels per day

Bbbl/d –Billion barrels per day

BP – British Petroleum

CBO - Carência bioquímica de oxigénio

COT – Carbono orgânico total

CQO - Carência química de oxigénio

EOR - Enhanced Oil Recovery

ETAR – Estação de tratamento de águas residuais

EDTA - Ethylenediamine tetraacetic acid

GEE – Gases com efeito de estufa

Mbbl/d – Thousand barrels per day

MBR - Membrane Bio Reactor

OPEC - Organization of the Petroleum Exporting Countries

PLT- Production Logging Tools

SAGD - Steam Assisted Gravity Drainage

SBR - Sequential batch reactors

SSAO - Sistema de Separação Submarina Água-Óleo

STD – Sólidos totais dissolvidos

SST - Sólidos suspensos totais

UN - United Nations

UNEP - United Nations Environment Programme

VLE – Valor limite de emissão

\$ - Dólar

Índice

1. Introdução	1
1.1 Enquadramento do tema	1
1.2 Panorama dos recursos hídricos	2
1.3 Objetivos	5
1.4 Estrutura do trabalho	5
2. Caracterização do petróleo.....	7
2.1 Composição química	7
2.2 Origem do petróleo.....	8
2.2.1 Teoria abiogénica	8
2.2.2 Teoria biogénica	9
2.2.3 Petróleo não convencional.....	10
2.2.4 Teoria do pico.....	12
2.3 Classificação do petróleo.....	12
2.4 O petróleo na sociedade.....	13
3. Mercado do petróleo	17
3.1 Reservas de petróleo	17
3.2 Produção e Comércio.....	17
3.3 Etapas de produção	19
3.3.1. Exploração	19
3.3.2. Perfuração.....	19
3.3.3. Avaliação.....	20
3.3.4. Produção.....	20
3.3.5. Transporte e refinação.....	20
4. Impactes da indústria	23
4.1 Introdução.....	23
4.2 Derrames de petróleo.....	24
4.3 Medidas de prevenção da poluição.....	26
4.3.1 Medidas com modelos inteligentes	27
5. Águas residuais	29
5.1 Caracterização e legislação.....	29
5.2 Tipos de tratamento aplicados.....	31
6. Águas residuais provenientes da extração do petróleo.....	35
6.1 Introdução	35
6.2 Legislação de descarga.....	36
6.3 Origem da água de produção	37
6.4 Volumes de água de produção	38
6.5 Composição da água de produção	39
6.5.1 Salinidade	39
6.5.2 Compostos inorgânicos	39
6.5.3 Compostos orgânicos	40

6.5.4 Compostos químicos produzidos	41
6.5.5 Sólidos produzidos	42
6.5.6 Gases dissolvidos.....	42
6.6 Caracterização da água de produção bruta	42
6.7 Impactes da água de produção.....	43
7. Tratamento das águas residuais da extração do petróleo	45
7.1 Princípios gerais.....	45
7.1.1 Mecanismos de detecção do aumento da produção de água	46
7.1.2 Mecanismos de bloqueio da produção de água.....	48
7.1.3 Injeção da água	49
7.2 Tratamento físico.....	50
7.2.1 Hidrociclone.....	50
7.2.2 Centrífuga	51
7.2.3 Separador API.....	51
7.2.4 Adsorção	51
7.2.5 Filtração	52
7.2.6 Flotação	53
7.2.7 Evaporação	54
7.2.8 C-Tour.....	54
7.2.9 Tratamento por membrana	57
7.2.9.1 Microfiltração e Ultrafiltração	58
7.2.9.2 Membranas poliméricas e cerâmicas.....	59
7.2.9.3 Membranas de zeólito.....	60
7.2.9.4 Nanofiltração e osmose inversa	60
7.2.9.5 Osmose avançada	61
7.2.9.6 Membranas vibrantes: VSEP	62
7.2.9.7 Eletrodialise e Eletrodialise reversa (ED/EDR)	63
7.3 Tratamento biológico	67
7.4 Tratamento químico.....	70
7.4.1 Precipitação química	70
7.4.2 Oxidação química.....	71
7.4.3 Desinfecção UV.....	72
7.4.4 Desemulsificantes.....	72
7.4.5 Ozonólise	72
7.4.6 Processo eletroquímico	73
7.4.7 Processo fotocatalítico.....	73
7.5 Tratamento térmico	74
7.5.1 Destilação Multistage Flash (MSF).....	75
7.5.2 Destilação por compressão de vapor (VCD).....	76
7.5.3 Destilação multi efeito (MED).....	77
7.5.4 Destilação Multi efeito de vapor de compressão híbrido (MED-VCD)	78
7.5.5 Destilação por membrana (MD)	78

7.5.6 Congelamento / descongelamento evaporação (FTE).....	80
7.5.7 Dewvaporation: Processo AltelaRainSM	80
7.6 Reutilização da água de produção.....	84
8. Discussão.....	85
9. Conclusões e considerações futuras.....	89
10. Referências Bibliográficas.....	91

Índice de Figuras

Figura 1.1 - Consumo de energia primária por fonte	1
Figura 1.2 - Disponibilidades de água doce no mundo.....	3
Figura 1.3 - Escassez física e económica global.....	4
Figura 2.1- Arranjos de parafinas	7
Figura 2.2 - Resumo do processo biogénico do petróleo	10
Figura 2.3 - Consumo global de petróleo por ano, 1980-2011.....	14
Figura 3.1 - Reservas de petróleo comprovadas em 2012	17
Figura 3.2 - Maiores importadores de 2012	18
Figura 3.3 - Maiores exportadores de 2012	18
Figura 4.1 - Cronologia dos 5 maiores derrames de petróleo.....	25
Figura 5.1 - Esquema do tratamento da água residual.....	34
Figura 6.1 - Morfologia do reservatório de petróleo.....	37
Figura 6.2 - Produção de água mundial <i>onshore</i> e <i>offshore</i>	38
Figura 7.1 – Perfuração em camadas de elevada permeabilidade	47
Figura 7.2 - Hidrociclone com sistema DOWS, num poço vertical e horizontal.....	49
Figura 7.3 - Hidrociclone múltiplo	50
Figura 7.4 – Esquema da operação C-TOUR	55
Figura 7.5 - Operação <i>dead end flow</i> e <i>cross flow</i>	57
Figura 7.6 - Esquema do processo de osmose avançada.....	62
Figura 7.7 - Comparação entre a separação <i>cross flow</i> e separação VSEP.....	63
Figura 7.8 - Esquema do processo EDR	64
Figura 7.9 - Esquema do bioreator air-lift, com recirculação interna.....	69
Figura 7.10 - Esquema simplificado de MSF.....	76
Figura 7.11 - Esquema de uma unidade VCD.....	77
Figura 7.12 - Esquema convencional de MED, com vapor como fonte de calor	78
Figura 7.13 - Esquema generalizado dos princípios da MD	79
Figura 7.14 - Esquema do processo AltelaRain	81

Índice de Quadros

Quadro 2.1 - Etapas de transição dos hidrocarbonetos líquidos.....	11
Quadro 2.2 - Diferentes tipos de petróleo de acordo com grau API.....	13
Quadro 5.1 - Principais constituintes de preocupação no tratamento de águas residuais	30
Quadro 5.2 - Parâmetros de descarga das estações de tratamento de águas residuais urbanas	30
Quadro 5.3 - VLE na descarga de águas residuais	31
Quadro 5.4 - Níveis de tratamento a aplicar numa água residual	32
Quadro 5.5 - Classificação dos vários tipos de sistema biológicos	33
Quadro 5.6 - Resumo dos principais descritores para os vários tipos de sistemas biológicos...	33
Quadro 6.1- Características da água de produção no mundo	35
Quadro 6.2 - Regulamentação internacional para descarga de óleo	37
Quadro 6.3 - Principais constituintes inorgânicos da água de produção	40
Quadro 6.4 - Concentração de metais na água de produção	40
Quadro 6.5 - Produtos químicos adicionados a água de produção nos campos de petróleo.....	42
Quadro 6.6 - Caracterização da água de produção bruta	43
Quadro 7.1 - Custos médios do ciclo da água por barril.....	46
Quadro 7.2 - Comparação das tecnologias físicas I.....	56
Quadro 7.3 - Características dos processos de membrana	58
Quadro 7.4 - Comparação das tecnologias físicas II	65
Quadro 7.5 - Características técnicas dos filtros biológicos arejados	70
Quadro 7.6 - Comparação de alguns processos químicos	74
Quadro 7.7 - Comparação técnica das tecnologias térmicas.....	82

1. Introdução

1.1 Enquadramento do tema

Atualmente o petróleo é um recurso indispensável para a sociedade, uma vez que está presente nos transportes, na tecnologia e tem sido decisivo no progresso da economia e da sociedade. A existência da indústria que lhe está associada remonta ao século XIX, mais concretamente, há 150 anos, celebrados em 2009, pelo que se torna importante compreender toda a sua evolução (Oil 150, 2013).

Apesar de poderem existir outras utilizações, como a base da indústria química, a utilização do petróleo resume-se principalmente aos combustíveis e consequentemente ao sector energético. No que diz respeito às tendências deste sector, o petróleo continua a ser o recurso mais utilizado e prevê-se que se mantenha crucial para o sistema energético mundial por várias décadas, ainda que exista uma previsão de redução na produção do petróleo, até o ano de 2030 (IEA, 2012; BP, 2012). Atualmente, o petróleo é responsável por 33,1% do consumo global de energia primária, **Figura 1.1**, (BP, 2013).

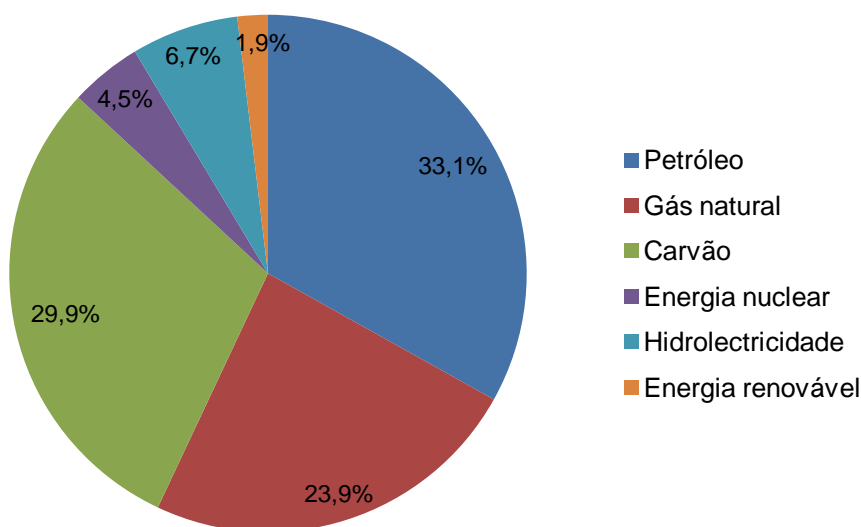


Figura 1.1 - Consumo de energia primária por fonte (BP, 2013)

As opções não fósseis são passíveis de penetrar no sector energético e de certa forma serem competitivas com os combustíveis fósseis, nomeadamente com o petróleo, no entanto, ainda existem poucos incentivos governamentais e algum adiamento na implementação destas alternativas. Para além disso, não estão livres de limitações e desvantagens. Por exemplo, no caso da energia solar, é necessário um custo de investimento elevado e a energia nuclear, para além de custos de investimento igualmente elevados, poderá apresentar ainda riscos de

operação e manutenção questionáveis, o que leva a uma grande resistência social quanto à sua instalação.

Durante a exploração do petróleo são gerados resíduos, entre eles a água de produção. Este efluente consiste na água de formação, naturalmente presente no reservatório (Campos *et al.*, 2001) e representa 99% dos resíduos da produção (Cavaco *et al.*, 2005). A água de produção contém minerais dissolvidos, óleo (disperso e dissolvido), metais pesados, sólidos, bactérias, compostos radioativos e gases. Este resíduo necessita de tratamento. Quando o mesmo é insuficiente, representa um risco significativo para a vida aquática e em determinadas áreas pode originar um impacto crónico (Wake, 2005). Por apresentar elevada quantidade de hidrocarbonetos, que são persistentes, tóxicos e mutagénicos, torna a água imprópria para consumo humano e animal.

A complexidade do efluente e a inexistência de um padrão homogéneo em termos qualitativos e quantitativos torna difícil a escolha do seu tratamento. Uma das opções passa por depositar diretamente a água de produção no meio natural, sem tratamento, o que é extremamente nocivo para o ambiente. A re-injecção da água nos reservatórios (outra opção), embora pareça simples, apresenta elevados custos e pode danificar os equipamentos devido à presença de sólidos (Campos *et al.*, 2001).

O tratamento básico deverá incluir a remoção do petróleo residual, gases, sólidos suspensos e a eliminação de bactérias. O tratamento engloba o tratamento primário e secundário, para a separação água-óleo e processos de coagulação-floculação. O tratamento biológico pode ser feito, através de três processos distintos: lagoas de oxidação, lamas ativadas e filtros biológicos (Santaella *et al.*, 2009). Uma alternativa ao tratamento biológico mais convencional é a adoção de bioreatores de membrana, que apresentam vantagens, por terem a unidade de tratamento mais compacta, serem flexíveis em termos de operações e possibilitarem a redução quase completa dos hidrocarbonetos (Wiszniewski *et al.*, 2011). Um sistema integrando processos de bioprecipitação e biodegradação permite também atingir os valores legislados, no que diz respeito à remoção de metais e hidrocarbonetos (Pérez *et al.*, 2010).

O tratamento adequado das águas residuais contribui para uma menor pressão sobre os recursos de água doce, ajudando a proteger a saúde humana e ambiental (UN, 2013a). A este facto junta-se a diminuição da escassez da água, que atualmente já afeta todos continentes e quase um quinto da população mundial, que vive em áreas de escassez física (UN, 2013a). Estes fatores são motores para o desenvolvimento de uma gestão eficaz dos recursos hídricos para sua manutenção, preservação e reutilização.

1.2 Panorama dos recursos hídricos

A água é um bem essencial para a produção de alimentos, consumo humano, desenvolvimento económico, produção de energia, etc. A quantidade e disponibilidade dos recursos hídricos são fatores preponderantes nas características dos ecossistemas, nomeadamente a prestação de

serviços, como a produção de água, regulação da biodiversidade e suporte (UNEP, 2012a). A disponibilidade da água é desigual pelos vários continentes e a quantidade de água potável disponível na Terra é de apenas 1%, **Figura 1.2**. O mesmo acontece com a sua utilização, cerca de 70% é usada para a irrigação, 20% na indústria e apenas 10% em uso doméstico (UNESCO, 2009).

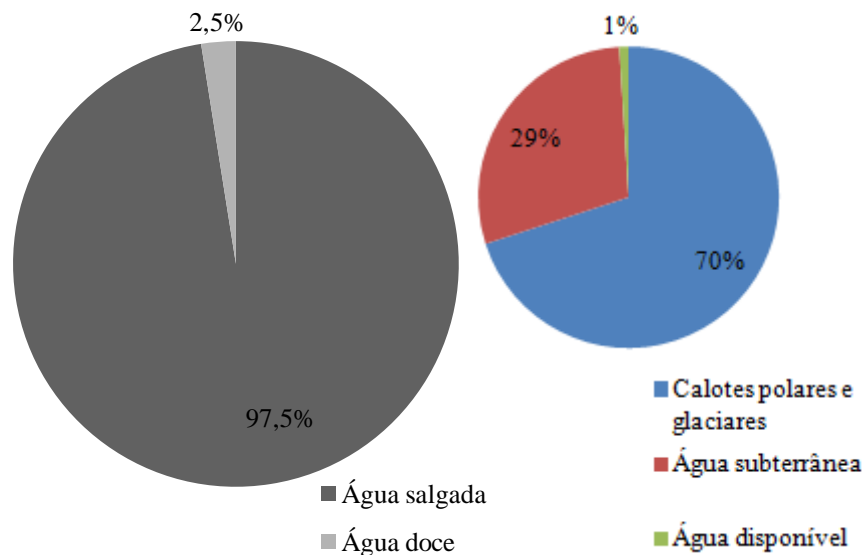


Figura 1.2 - Disponibilidades de água doce no mundo (Corcoran *et al.*, 2010)

Um dos desafios para este recurso é o crescimento populacional. Estima-se que em 2050, a população mundial atingirá cerca de 9,6 mil milhões de habitantes (UN, 2013b). Anualmente a população tem apresentado um crescimento de cerca de 80 milhões de pessoas (Population Institute, 2010), o que é significativo.

O aumento da população implica um aumento do consumo de água, de alimentos e energia. A FAO afirma que face ao aumento esperado, a produção alimentar terá de aumentar em cerca de 70% (FAO, 2009).

Como referido, já um quinto da população vive em zonas de *stress* hídrico e para alguns autores estas situações irão aumentar em sintonia com o aumento da população, **Figura 1.3**.

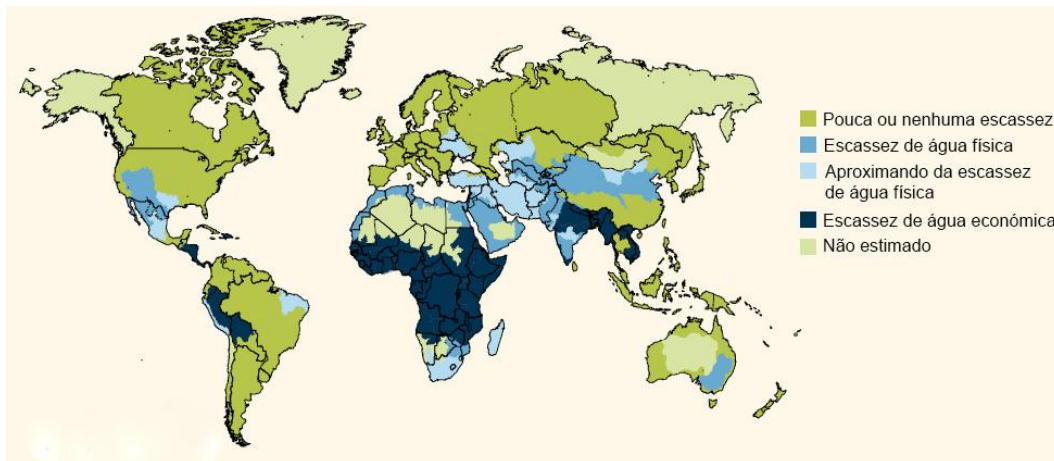


Figura 1.3 - Escassez física e económica global (UNESCO, 2012)

A incerteza no sector hídrico é também influenciada pela rápida urbanização e migração populacional, mudança dos padrões de consumo, poluição, desastres naturais e o crescimento económico (UNEP, 2012b). Associado ao crescimento económico, poder-se-á considerar que proporciona bem-estar com os serviços produzidos, tempo de lazer, postos de trabalho, etc. Porém, também está associado à poluição e por essas razões, as opiniões divergem no que respeita a uma mudança ou abrandamento deste crescimento.

A poluição dos recursos hídricos é feita maioritariamente através da descarga de efluentes contaminados. Vörösmarty *et al.*, 2010 desenvolveram uma escala global das ameaças à água doce, considerando simultaneamente a segurança hídrica humana e as condições da biodiversidade. Concluíram que cerca de 65% da água global descarregada nos recursos aquáticos representa uma ameaça de moderado a alto risco. Estas ocorrências têm vindo a comprometer a biodiversidade e a segurança humana.

A água imprópria para o consumo é responsável por 3,1% do total das mortes verificadas e a maioria são crianças com idade inferior a 5 anos. Este facto ocorre maioritariamente nos países em desenvolvimento, por serem os mais carenciados e com problemas de disponibilidade de água mais evidentes (UNEP, 2012b). Nesses locais, as águas residuais sofrem um tratamento reduzido ou mesmo nenhum. Consequentemente, cerca de 90% das águas residuais são descarregadas em rios, lagos e zonas produtivas, sem tratamento (Corcoran *et al.*, 2010).

A proteção dos recursos hídricos implica a identificação das ameaças nas diferentes escalas, quer ao nível local, como ao nível global. O sucesso das estratégias adotadas depende de uma gestão integrada, que vise o equilíbrio entre o potencial humano e a proteção dos ecossistemas (Vörösmarty *et al.*, 2010), com a minimização do desperdício, da poluição e ponderando a reutilização da água. Além disso, tendo como interesse máximo a sustentabilidade ambiental.

A sustentabilidade ambiental é a situação que permite salvaguardar as funções ambientais vitais para as gerações futuras. Para tal, é necessário que a população e a sustentabilidade se desenvolvam em sintonia, no que se refere ao consumo dos recursos naturais e uso do solo.

Outra mais valia consiste no desenvolvimento de elementos substitutos aos recursos não-renováveis.

1.3 Objetivos

O presente trabalho tem como objetivo principal analisar as várias tecnologias de tratamento das águas residuais da extração do petróleo (AREP), tecnicamente denominadas por águas de produção. A análise terá como foco principal a utilização de tecnologias usuais, bem como as mais recentes e avançadas. Também será realizada uma análise comparativa das diversas técnicas utilizadas, para posterior indicação das melhores técnicas a adotar.

1.4 Estrutura do trabalho

O trabalho está dividido em onze capítulos, organizados na seguinte forma:

Capítulo 1 – Apresentação geral do tema e a sua dependência com o setor hídrico. O capítulo finda com os objetivos e a estrutura da tese.

Capítulo 2 – Revisão sobre a caracterização do petróleo, incluindo a composição química, origem de formação, classificação e evolução na sociedade.

Capítulo 3 – Breve descrição do mercado do petróleo, em termos de importações e exportações. As etapas de produção sintetizam o capítulo.

Capítulo 4 – Referência dos principais impactes resultantes da indústria petrolífera. No fim são apresentadas medidas de prevenção e controlo.

Capítulo 5 – Apresentação geral das características e formas de tratamento das águas residuais.

Capítulo 6 – Apresentação das características das águas residuais provenientes da extração do petróleo, contemplando as propriedades, composição, legislação e volumes produzidos.

Capítulo 7 – Referências das várias formas de tratamento das águas residuais da extração do petróleo e análise das vantagens e desvantagens. O capítulo está subdividido no tratamento físico, químico, biológico e térmico. No fim são expostas as utilizações para o efluente tratado.

Capítulo 8 – Neste capítulo é efetuada uma discussão da análise efetuada.

Capítulo 9 – Conclusões e sugestões futuras para o tratamento das águas da extração do petróleo.

Capítulo 10 - Referências bibliográficas.

2. Caracterização do petróleo

2.1 Composição química

A designação de petróleo deriva do latim, *petrus*=petra e *oleum*= óleo, facto relacionado com a génese da sua formação. O termo foi usado pela primeira vez pelo mineralogista alemão Georgius Agricola.

A constituição do petróleo integra uma mistura complexa de hidrocarbonetos (carbono 83-87%, hidrogénio 11-16%), compostos de oxigénio e azoto (0-4%) e enxofre (0-4%) (Radovic, 1997; Rodrigues, 2008).

O petróleo é um fluido cujas características dependem da quantidade de hidrocarbonetos. Um hidrocarboneto elementar é constituído por um átomo de carbono, ligado a quatro átomos de hidrogénio, de modo a estar em equilíbrio. Este hidrocarboneto elementar corresponde ao metano ou gás natural.

Associado ao petróleo os compostos descritos são parafinas (C_nH_{2n+2}). Uma parafina com $n=8$ é designada por octano. As parafinas podem estar dispostas na forma linear ou ramificada, **Figura 2.1** (Radovic, 1997). As parafinas lineares são do tipo “normal”, enquanto as parafinas ramificadas são denominadas de “iso” (Hsu *et al.*, 2006).

À medida que o número de átomos de carbono ultrapassa os cinco, os hidrocarbonetos deixam de ser gases para se apresentarem na forma líquida e sucessivamente na forma sólida (Rodrigues, 2008). Por outras palavras, parafinas com menos de cinco átomos de carbono são gases, com cinco a quinze átomos são líquidos que fluem livremente e com quinze átomos de carbono, variam entre líquidos muito viscosos e espessos a sólidos cerosos (Radovic, 1997).

A maioria dos compostos de petróleo contêm entre cinco a vinte átomos de carbono. Com o aumento de carbonos, aumenta a viscosidade e diminui a volatilidade, sendo a cor cada vez mais negra (Radovic, 1997).

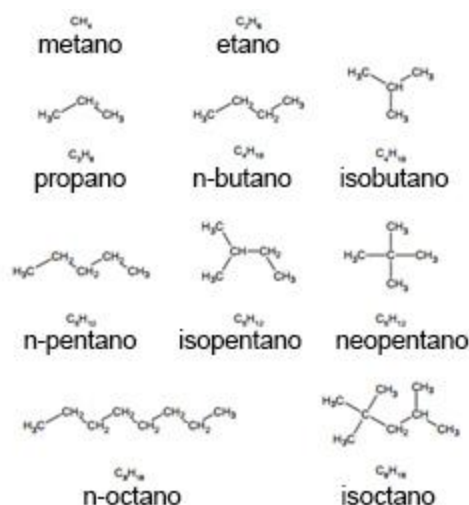


Figura 2.1- Arranjos de parafinas (Hsu *et al.*, 2006)

Os compostos aromáticos e naftenos também estão incluídos na constituição do petróleo. Os compostos aromáticos podem ter um ou mais anéis com 5 a 6 carbonos insaturados e costumam ser derivados do benzeno (Radovic, 1997; Hsu *et al.*, 2006). Já os anéis de naftenos são saturados com hidrogénio.

A fórmula geral para os aromáticos com um anel de seis carbonos é a seguinte C_nH_{2n-6n} , para os naftenos com um anel a fórmula é C_nH_{2n} (Hsu *et al.*, 2006).

No que se refere às características químicas, os aromáticos são muito diferentes das parafinas e naftenos, sendo mais densos e com impacte negativo para o ambiente. Para além disso, muitos aromáticos são cancerígenos.

Os átomos de enxofre, azoto, oxigénio e metais, são constituintes menores do petróleo. Na presença de compostos orgânicos, são chamados de heteroátomos, não tendo hidrogénio ou carbono (Radovic, 1997).

A preocupação com estes compostos surge no processo de refinação e quando queimados através dos veículos. O enxofre pode inclusive provocar chuvas ácidas.

Indiretamente relacionado com a constituição do petróleo estão as olefinas ou alcenos, compostos com elevada radioatividade. Não existem no petróleo natural, no entanto, são produzidos durante o processo de refinação, mais precisamente no processo de “*cracking*” (Hsu *et al.*, 2006).

2.2 Origem do petróleo

2.2.1 Teoria abiogénica

A teoria abiogénica presume que a génese do petróleo é parte dos procedimentos evolutivos da Terra e também da transferência de matéria e energia, das esferas internas do planeta para a periferia externa da Terra. Existem duas principais teorias.

A teoria Russa-Ucraniana ou Soviética que considera o petróleo um material primordial e não um combustível fóssil, pressupõe que o material eclodiu à superfície terrestre. De acordo com Mendeleyev (1877), os hidrocarbonetos são gerados nas camadas superiores do manto, através da interação entre a água e o carboneto de ferro. A formação de hidrocarbonetos em profundidade é conseguida através da diminuição do teor de oxigénio, em detrimento do aumento do hidrogénio em profundidade.

A tese é sustentada por uma análise científica rigorosa, com uma extensa observação geológica e que se rege pelas leis da termodinâmica química. Apesar disso, as publicações, maioritariamente, em russo contribuíram para a sua desvalorização (Glasby, 2006). É ainda de salientar que esta teoria foi considerada a força motriz para a descoberta de um dos maiores campos de petróleo na antiga União Soviética.

O metano é um gás que pode ser produzido em laboratório, sob condições extremas de calor e pressão, por essa razão é válida a hipótese de uma génese inorgânica (Alvarez, 2009). No

entanto, a formação de hidrocarbonetos superiores ao metano, ou seja de cadeias longas, é uma objeção a esta teoria. A zona do manto é muito oxidativa, o que não permite a formação de hidrocarbonetos em abundância (Glasby, 2006).

Thomas Gold foi um cientista que por ser fluente em russo, usou como base a teoria anterior e sem nunca a mencionar no seu trabalho, publicou uma teoria muito semelhante. A teoria de Gold supõe que as zonas de fragilidade, tais como falhas litosféricas, zonas de impacto de meteoros ou terremotos, permitem a migração contínua de metano e outros gases para a superfície da Terra, onde é convertido em petróleo e gás, cujo fenómeno é facilitado por bactérias.

Apesar disso, esta teoria também veio a ser posta em causa devido à incoerência que reside no facto da transformação de metano a outros hidrocarbonetos só ser possível a profundidades próximas de 10^4 m abaixo da superfície terrestre e a pressões superiores a 30000 bar. Além disso, as bactérias não são capazes de catalisar reações termodinamicamente desfavoráveis (Glasby 2006).

2.2.2 Teoria biogénica

Esta teoria é a mais consensual e aceite pela maioria dos geólogos. Pressupõe que ao longo de milhares de anos foram depositados nos mares e lagos, matéria orgânica consolidando rochas sedimentares, que estão na base da formação do petróleo.

De acordo com a teoria biogénica, o petróleo é formado em bacias sedimentares. Inicialmente, os sedimentos aquáticos orgânicos, que se resumem em proteínas, lípidos e hidratos de carbono provenientes dos foto-sintetizadores, são depositados, ficando em contato com a água rica em minerais (Alvarez, 2009). A acumulação de sedimentos faz-se, geralmente, no fundo de lagos, lagoas ou mares com deficiente circulação da massa líquida (Pacheco, 1999).

Sob a ação microbiana, é desencadeada uma reação química, provocando alterações na matéria orgânica acumulada, o que conduz à compactação. Assim a água é eliminada e são formados novos materiais. Um dos materiais é o querogénio, um material ceroso que se subdivide em três principais tipos: lípido, húmico e misto. Outro material é o betume, alcatrão negro com elevado peso molecular constituído essencialmente por sólidos (EMS, 2013).

Estes processos findam a etapa da diagénese. A segunda etapa ocorre com o aumento da profundidade e paralelamente aumento da temperatura e pressão, designada por catagénese e consiste na degradação térmica do querogénio, para formar cadeias de hidrocarbonetos, originando o petróleo. À medida que as condições do ambiente se alteram, maior é a degradação resultando em compostos mais pequenos e leves, nomeadamente a formação do gás natural **Figura 2.2.**

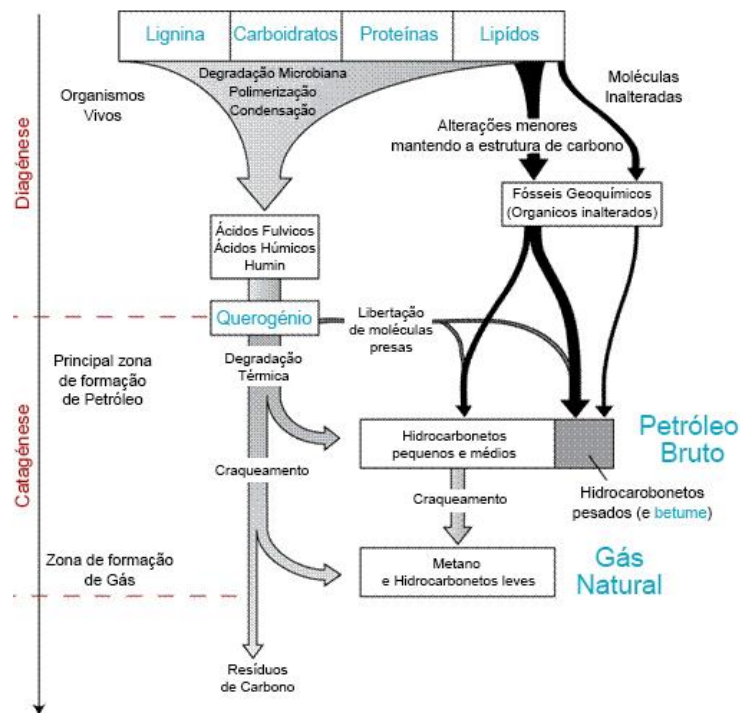


Figura 2.2 - Resumo do processo biogênico do petróleo (EMS,2013)

Para ambas as teorias existem evidências científicas. No entanto, a quantidade de evidências para a teoria biogénica é enorme em comparação com a teoria abiogénica (Robinson, 1966). Existem contudo, alguns geólogos que afirmam que existe ainda uma significativa lacuna de conhecimento relativamente aos processos de formação e origem do petróleo.

2.2.3 Petróleo não convencional

O petróleo não existe apenas na fase líquida que usualmente se conhece, isto é, existem outras formas de petróleo, designado por petróleo não convencional.

O desenvolvimento do petróleo não convencional surge como resposta à oferta e procura de energia (Na *et al.*, 2012) e pelos indícios de um pico de consumo do petróleo convencional. Por essas razões, a indústria petrolífera dispôs-se a transformar a tecnologia do petróleo e mercados, visando obter lucros, com o objetivo de recuperar petróleos outrora desconhecidos e economicamente inviáveis. Contudo, estes novos óleos exigem uma maior quantidade de energia para a produção de petróleo convencional (Gordon, 2012).

Posto isto, o petróleo não convencional inclui o óleo de xisto, areias betuminosas, óleo pesado e ocorrências de óleo no fundo do mar (Rogner, 1997). Mostra-se a transição do petróleo no **Quadro 2.1**.

Quadro 2.1 - Etapas de transição dos hidrocarbonetos líquidos (Gordon, 2012)

Total de Hidrocarbonetos líquidos		
Óleos convencionais	Óleos de transição	Óleos não convencionais
Petróleo bruto		
Gás natural líquido		
Condensados		
	Óleo pesado	
	Óleo ultra profundo	
	Óleo de xisto apertado	
		Óleo ultra-pesado
		Areias betuminosas
		Óleo de xisto/ querogénio

As areias betuminosas ou “*tar sands*” são compostas por betume, que é semissólido e está impregnado nas rochas de areia ou de argila. O betume não flui e o facto de ser pesado confere um valor comercial mais baixo em relação ao convencional (Araia, 2010).

A extração do betume pode envolver bobinas eléctricas de aquecimento para liquefazer o betume. Outra opção é a drenagem gravitacional auxiliada por vapor ou SAGD, através da qual se injeta vapor superaquecido ocorrendo a transformação do petróleo viscoso num líquido suficiente para ser bombado para a superfície (Welsh, 2012).

Em geral, a extração de petróleo é muito poluente. A produção de um barril de petróleo através destas areias equivale, entre 3 a 5 vezes, mais emissões de GEE por um barril de petróleo convencional (Araia, 2010). A Quercus (2012) cita que a produção de gasolina a partir de areias betuminosas representa mais 18 a 48% de emissões de GEE, comparativamente ao petróleo convencional.

As areias betuminosas são abundantes em vários pontos do mundo, mas é na Venezuela e no Canadá que são encontradas quantidades elevadas. Na província de Alberta, Canadá, as areias estão situadas em terras pouco povoadas, onde predomina a floresta boreal e jazidas de tufas. A floresta boreal armazena mais carbono por hectare do que qualquer outro ecossistema. O local também alberga alces, lobos, ursos, caribes e 5 mil milhões de aves migratórias (Araia, 2010). A exploração do recurso nestes locais torna-se extremamente polémica.

O óleo de xisto provém de uma rocha sedimentar de granulação fina com querogénio, precursor do petróleo, com elevado peso molecular. Na composição do querogénio encontra-se 0,5-1% de oxigénio, 1,5-2% de azoto, 0,15-1% de enxofre e minerais (Lee, 1991).

A extração a partir do xisto é mais cara do que a do petróleo convencional. Os processos implicam o aquecimento do xisto através da pirólise, hidrogenação, dissolução térmica. Se for *in situ*, é feita a extração, seguida da pirólise em autoclave a temperaturas superiores a 300°C (EIS, 2012). O rendimento é superior a temperaturas elevadas, sendo os 450°C a temperatura

ideal (Na *et al.*, 2012). Em termos de impactes, assume-se que 1 a 3 barris de água são necessários para a produção de um barril de óleo de xisto (Bartis, 2005).

A energia dispensada para a pirólise é muito elevada, pelo que representa uma dificuldade no uso de óleo de xisto. Além desta dificuldade, o óleo é pesado e tem um preço de mercado inferior ao do petróleo bruto convencional, por ser mais difícil de refinar (Na *et al.*, 2012).

De modo similar às areias, o óleo de xisto está amplamente distribuído em países como Austrália, Jordânia, França, Alemanha, China, Estónia. Porém, cerca de 70% das reservas estão nos EUA (Na *et al.*, 2012).

2.2.4 Teoria do pico

A teoria crê que a produção de petróleo convencional atingirá uma taxa máxima e a partir desse momento entrar-se-á num período de declínio. A produção de petróleo, bem como o pico, são distribuídos através de uma curva logística, desenvolvida por Hubbert em 1956 (Maggio *et al.*, 2012).

O ano de 2009 era apontado para o ano do pico. Contraditoriamente, nesse ano houve uma queda na produção de petróleo, em conjunto com a recessão económica global. Segundo Maggio *et al.*, (2012), o pico de petróleo acontecerá no período de 2010-2030.

A teoria é baseada em observações fenomenológicas ao nível da geologia, física, mecânica dos fluidos, estatística física e economia. Para outros, a teoria é meramente económica, política e tecnológica, a fim de se adoptarem tecnologias mais diversificadas e eficientes em termos energéticos, conduzindo à estabilização da produção de petróleo. A IEA (2013) aponta que há petróleo físico e recursos de combustíveis líquidos para o futuro. No entanto, a velocidade de consumo e os preços estão em constante alteração e dependentes da política de produção OPEC (Organization of the Petroleum Exporting Countries).

2.3 Classificação do petróleo

O petróleo é classificado através de diferentes formas. Tendo em conta a quantidade de hidrocarbonetos, distingue-se o petróleo leve, médio, pesado e ultra-pesado. Este fator determina o seu valor económico, **Quadro 2.2**. Com base no grau API (American Petroleum Institute) avalia-se a densidade do petróleo, que é inversamente proporcional à densidade, calculado através da seguinte equação:

$$^{\circ}API = \frac{141,5}{Densidade\ a\ 60^{\circ}F} - 131,5$$

Quadro 2.2 - Diferentes tipos de petróleo de acordo com grau API

Tipo de Petróleo	Grau Api	Características
Leve	> 31,1	Claro, volátil, com odor forte e inflamável. Tóxico
Médio	22,3-31,1	Menos tóxico que o Leve e de aspecto ceroso
Pesado	10-22,3	Lento a penetrar em superfícies porosas. Não tóxico
Ultra - Pesado	< 10	Muito espesso, incapaz de penetrar em superfícies porosas. Não tóxico

Com base no teor de enxofre podemos ter o petróleo *doce* e o *ácido*. A primeira classificação assenta ao petróleo com baixo teor de enxofre, sendo o petróleo ácido ou sulfuroso aquele que apresenta elevado teor de enxofre (IMC,2013). O teor de enxofre é uma característica indesejável no que diz respeito ao processamento e qualidade do produto final, levando a que o petróleo doce seja mais procurado por exigir menor tratamento (IMC,2013).

2.4 O petróleo na sociedade

A descoberta do petróleo teve início no ano 347 d.C, quando os chineses perfuraram um poço com cerca de 243 *m*, recorrendo a varas de bambu. Países como o Irão, França e Polónia também foram primórdios na exploração de poços de petróleo (Totten, 2004). Porém, coube ao coronel Edwin Drake, o reconhecimento para o primeiro poço bem-sucedido comercialmente e perfurado com o propósito de encontrar petróleo. O facto ocorreu em 1859 na Pensilvânia, EUA, a uma profundidade de cerca de 21 *m* (Totten, 2004). O sucesso de Drake rapidamente despoletou uma busca internacional pelo recurso.

Inicialmente o comércio do petróleo era pequeno e descredibilizado face ao carvão, no que respeita às necessidades de energia (Roberts, 2004). O mercado estava principalmente centrado em combustível para iluminação (querosene), mas rapidamente foi ultrapassado pela invenção da lâmpada. O papel do petróleo mudou drasticamente devido á invenção do automóvel e às necessidades bélicas das Guerras Mundiais.

Atualmente, o petróleo é um dos recursos essenciais para o desenvolvimento tecnológico e é a chave para a inovação dos negócios e para o crescimento dos transportes. O seu consumo e procura têm sido gradualmente crescentes, sendo os EUA, China e Japão os países que mais barris consomem por dia, **Figura 2.3**.

A distribuição global do petróleo e o seu consumo não são uniformes, pelo que os países ricos estão aptos para maior consumo do recurso. Consequentemente, os países produtores de petróleo usam o recurso para seu benefício e gestão.

A dependência do petróleo tem estado no centro de algumas decisões políticas. A indústria petrolífera tem grande influência nas relações exteriores dos países, no que se refere a

alianças e divisões. Os EUA são um verdadeiro exemplo dessa situação. A sua dependência de petróleo estrangeiro para expansão das suas indústrias, esteve na origem de guerras com o Médio Oriente (Greenpeace, 2012)

Vários investigadores comprovam a interdependência entre o desenvolvimento económico e o consumo de petróleo. Para Chu (2012), as duas variáveis reforçam-se tanto a curto prazo, como a longo prazo, e o consumo de petróleo contribui para o crescimento do PIB (produto interno bruto).

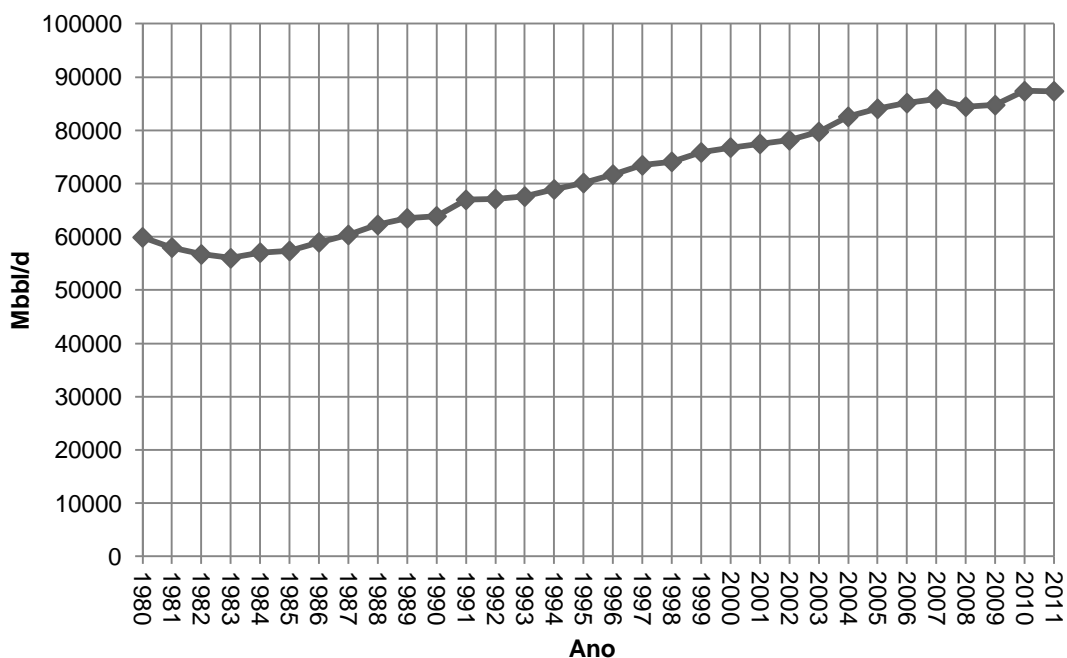


Figura 2.3 - Consumo global de petróleo por ano, 1980-2011 (indexmundi.com. 2013)

Além dos benefícios para a sociedade, a indústria deste recurso proporciona emprego e gera receitas. A sua utilização principal incide nos combustíveis, mas também em óleos de lubrificação. Uma pequena fração, mas importante, é usada como base para a indústria química, com o objetivo de produzir produtos farmacêuticos, plásticos e têxteis (Radovic, 1997).

No período de 2008-2009, a indústria sofreu um momento de fragilidade com a recessão económica, o derrame de petróleo da BP e a instabilidade no Médio Oriente e Norte da África, que contribuíram para o declínio do mercado de petróleo. Contudo, em 2010 verificou-se um recorde histórico de 87,4 milhões de barris por dia no consumo global de petróleo (Kitasey *et al.*, 2011).

Segundo James Buchan (1996), o petróleo é quase tão vital para a existência humana como a água. Por ser um recurso tão necessário e fator de industrialização, já foi motivo de guerras e conflitos. Estes acontecimentos estiveram na origem da formação da OPEC em 1960, com o intuito de coordenar e unificar as políticas de petróleo dos países membros e assegurar a

estabilização dos mercados de petróleo, tendo sido uma forma dos países produtores de petróleo se protegerem das empresas compradoras.

Denota-se a importância do petróleo para a economia, bem como o reconhecimento do seu valor para as nações industrializadas. As preocupações emergentes incidem no esgotamento das reservas de petróleo, visto que este recurso é não-renovável e a tendência será tornar-se limitado face à procura. A incerteza é evidente, com a previsão da redução da produção (Owen *et al.*, 2010). A transformação do sector energético para um mais sustentável, com o uso da biomassa ou as energias renováveis, com destaque para a solar e eólica, representa outra ameaça para a indústria. Para além disso, há preocupações ambientais crescentes na tentativa de reduzir os impactes dos resíduos produzidos – neste caso, a água de produção durante a extração do petróleo - nos sistemas naturais.

3. Mercado do petróleo

3.1 Reservas de petróleo

Os recursos de petróleo existentes são amplamente suficientes para satisfazer as necessidades futuras (OPEC, 2012). Na **Figura 3.1**, estão representadas as reservas comprovadas de petróleo, onde a Arábia Saudita apresenta as maiores reservas de petróleo, representando um quinto das reservas totais e com os custos mais baixos de produção (Mileva *et al.*, 2012).

Em Portugal, a etapa de Produção é inexistente, isto porque a pesquisa de reservas de hidrocarbonetos ainda não permitiu detetar petróleo em quantidade que permita a sua extração de uma forma economicamente viável (Pulido, 2004). Apesar das várias especulações da existência de petróleo e o facto de algumas sondagens revelarem condições favoráveis para a formação de petróleo.

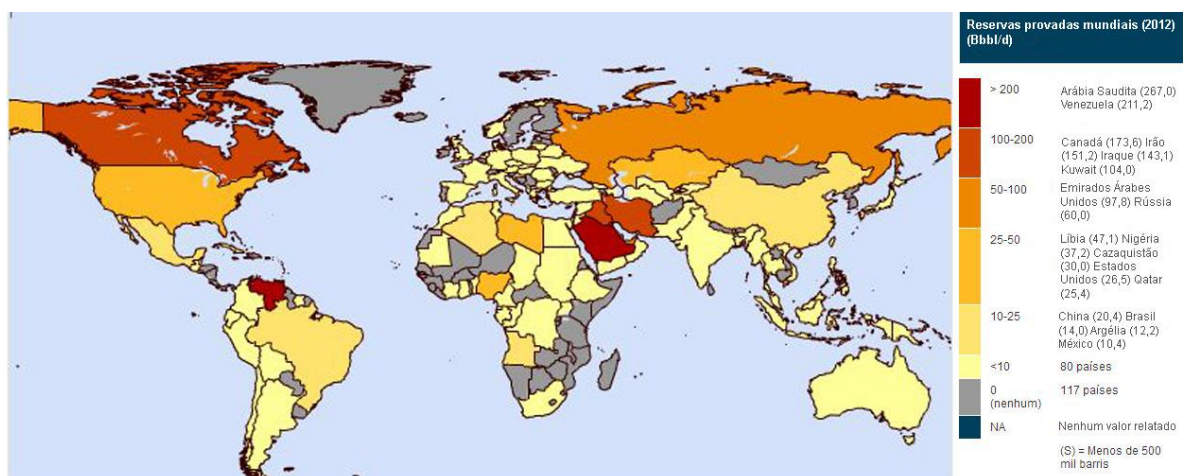


Figura 3.1 - Reservas de petróleo comprovadas em 2012 (EIA, 2014a)

3.2 Produção e Comércio

Segundo a BP (2014) a década 2002-2012 foi a que registou o maior crescimento de consumo de energia. Sendo a indústria, o setor responsável pelo aumento do consumo de energia. Atualmente os combustíveis fósseis representam 85% da energia primária mundial. Em 2035 prevê-se que ocorra um decréscimo para os 82% (OPEC, 2012). A sua produção depende do crescimento económico mundial, que em 2013 foi estimado para 2,9 %, aumentando em 2014. Grande parte deste desenvolvimento provém do contributo das grandes potências como os EUA, Japão e países emergentes. Os EUA lideram as importações de petróleo, e a Arábia

Saudita lidera as exportações (EIA, 2014b). Na **Figura 3.2** e **Figura 3.3** mostram-se os restantes países que mais contribuem para o comércio internacional de petróleo.

O preço do barril de petróleo é faturado e liquidado em dólares. Em 2012 o preço médio do barril foi de \$111,67, cerca de mais \$0,40 do que no ano transato ao referido (BP,2013).

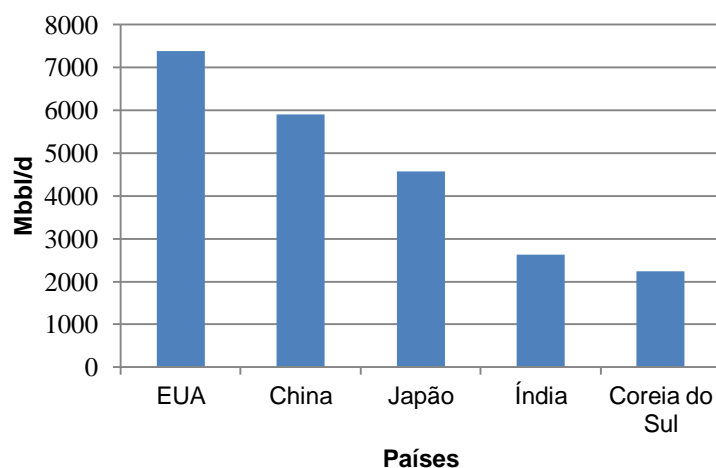


Figura 3.2 - Maiores importadores de 2012 (EIA, 2014b)

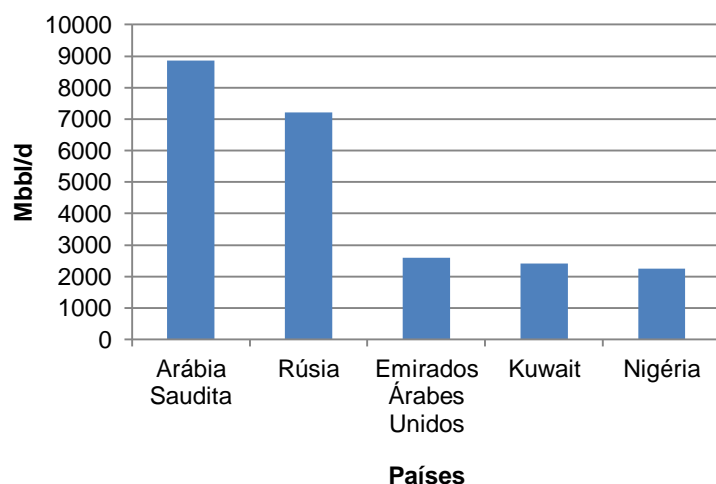


Figura 3.3 - Maiores exportadores de 2012 (EIA, 2014c)

A produção de petróleo é regida pela OPEC, mas também pelos países não-OPEC. Atualmente, a produção não-OPEC predomina, representando cerca de 60% da produção mundial, sendo que as principais fontes de produção incluem os EUA, Canadá e Brasil (BP, 2014). Em 2012 verificou-se um crescimento de 4,2% do consumo de petróleo não-OPEC e um declínio de 1,2% do consumo de petróleo OPEC (BP, 2013). Contudo, em 2014 a OPEC prevê um aumento da procura de petróleo, o que se reflete na produção de petróleo, vinda dos países emergentes e da recuperação da Europa (OPEC, 2014).

Relativamente à produção não-OPEC, isenta de uma coordenação central, proporciona aos produtores liberdade de decisão sobre a produção de petróleo. Este tipo de comportamento tende a responder mais rapidamente às alterações do mercado (EIA, 2013).

Em suma, o mercado de petróleo é segmentado em termos de regiões geográficas, quantidade e qualidade de petróleo e até mesmo em termos de moedas de liquidação, em alguns casos. Contudo, o dólar dos EUA continua a ser a moeda dominante para a comercialização do petróleo bruto (Mileva *et al.*, 2012).

3.3 Etapas de produção

3.3.1. Exploração

Consiste na fase prévia ao descobrimento de uma jazida. Regra geral ocorre em laboratório, onde são feitas pesquisas em mapas geológicos, levantamentos sísmicos, imagens de satélite ou em fotografias aéreas, com o objetivo de se detetarem bacias sedimentares com reservatórios de petróleo (Cavaco *et al.*, 2005).

O levantamento geológico do campo é conseguido através de três métodos: magnético, gravimétrico e sísmico. O método magnético depende das variações de intensidade no campo magnético, refletindo o caráter magnético das rochas. O método gravimétrico é baseado nas variações do campo gravitacional da superfície terrestre (UNEP, 1997a).

O método magnético e o gravimétrico são realizados durante as fases iniciais da exploração. Com recurso a um magnetómetro e um gravímetro, acoplados a uma aeronave, é possível a localização das bacias sedimentares. As medições gravimétricas realizadas no mar são efetuadas com o auxílio de um navio.

O método sísmico permite identificar as estruturas geológicas com base nas propriedades de reflexões de ondas sonoras de cada estrato da rocha (Cavaco, 2004), quer nas rochas terrestres, como em superfícies oceânicas (UNEP, 1997a). Quando a pesquisa é no mar, é necessário recorrer a técnicas especiais, com recurso a um navio especial que envia ondas sonoras, a fim de formar uma representação clara das camadas rochosas submarinas, uma vez que os diferentes tipos de rochas, refletem diferentes ondas de som (Russo *et al.*, 2004).

3.3.2. Perfuração

Encontrada a estrutura promissora, o passo seguinte é a perfuração que visa confirmar a informação da exploração. Esta fase pode consumir até 85% do custo total (Russo *et al.*, 2004).

Os poços perfurados são designados por poços de exploração. As sondas de perfuração são colocadas conforme as características geológicas e a avaliação ambiental. No local escolhido, também é construída uma base para acomodar a sonda e as demais necessidades. A área necessária abrange os 4000 a 15000 m^2 (Cavaco, 2004). Após a perfuração, fluidos de perfuração e/ou lamas circulam continuamente nos tubos da sonda, retornando à superfície. Os

fluidos em questão servem para o equilíbrio da pressão hidrostática e para a remoção dos resíduos de rocha no poço.

Geralmente as operações funcionam 24 horas, dependendo das condições geológicas e da profundidade da formação dos hidrocarbonetos. A duração pode ir entre um a dois meses (Cavaco *et al.*, 2005).

A perfuração pode ocorrer *onshore* ou *offshore*. Em *onshore* são perfurados reservatórios subterrâneos de petróleo, em qualquer lugar de terra firme. A perfuração em terra geralmente requer investimentos relativamente baixos e envolve poucos riscos.

A perfuração *offshore* é usada para extrair depósitos de petróleo enterrados no fundo do mar. Face às dificuldades que representa, consome mais de 65% dos investimentos previstos.

Após encontrado o petróleo, iniciam-se testes com a finalidade de avaliar o caudal e pressão. Estes testes produzem óleo, gás e água de produção. Cada um dos resíduos recebe o tratamento adequado para deposição final (Cavaco *et al.*, 2005).

3.3.3. Avaliação

Quando o poço exploratório é bem-sucedido, são feitos novos poços para avaliar a extensão e natureza do campo. Os novos poços são chamados de “*outstep*” ou poço de avaliação (UNEP, 1997a). A etapa de avaliação adota as mesmas técnicas que a etapa de perfuração, de maneira a minimizar os deslocamentos de sonda e possíveis impactes no local (Cavaco *et al.*, 2005).

3.3.4. Produção

Avaliado o tamanho do campo, os poços passam a designar-se de poços de produção. Consoante a geologia e tamanho do campo são determinados o número de poços, que pode ir das dezenas às centenas (Cavaco *et al.*, 2005).

A maioria dos poços possui pressão suficiente para elevar os fluidos à superfície. Quando isso não acontece é necessário injetar gás ou água para aumentar a pressão do reservatório. Em *onshore* pode recorrer-se às seguintes técnicas: bombeio mecânico, fraturamento hidráulico da formação e acidificação por forma a aumentar a porosidade da rocha (Cavaco, 2004).

O caudal dos fluidos depende das propriedades intrínsecas da formação, pressão e viscosidade do óleo.

O óleo quando atinge a superfície é encaminhado para a planta de produção de petróleo, onde o fluido produzido, composto por óleo, gás e água, é separado.

3.3.5. Transporte e refinação

Posteriormente o petróleo é transportado para sofrer a refinação. O transporte é efetuado por meio de oleodutos, navios petroleiros ou por meios ferroviários e rodoviários. Os oleodutos são

tubos subterrâneos (terrestres ou submarinos), construídos essencialmente em zonas costeiras. A principal desvantagem é o facto de operarem a uma velocidade reduzida, mas são meios económicos. Os navios-petroleiros albergam grandes reservatórios de petróleo, que atracam em terminais específicos. No entanto, os navios-petroleiros já deram origem a acidentes, como foi o caso de *Exxon Valdez* em 1989.

Na refinação, os componentes do petróleo são separados através da destilação, onde os materiais são separados com base nas suas volatilidades e refinação com solvente (Hsu *et al.*, 2006). Da destilação resultam cinco produtos principais: gases, gasolina, combustível *diesel*, combustível para aviões, querosene e outros combustíveis (Radovic, 1997).

As fases seguintes da refinação incluem a conversão e tratamento dos materiais (Hsu *et al.*, 2006).

4. Impactes da indústria

4.1 Introdução

O nosso planeta assiste a um crescimento exponencial da população. O atendimento às necessidades da população começa a ser colocado em causa, no que respeita à disponibilidade de alimento e água potável.

Além das questões relacionadas com o crescimento populacional, a poluição é um problema atual, fruto das atividades antropogénicas. Sem prevenção ou redução dos impactes, os resíduos produzidos poderão colocar em risco a nossa espécie. Por essa razão, deve haver zelo e preservação do planeta. Liev Tolstói cita que uma das condições da felicidade passa por não se quebrar o elo entre o Homem e a Natureza.

Na evolução da indústria petrolífera têm sido envidados esforços para o desenvolvimento nos sistemas de gestão, práticas operacionais e tecnológicas de engenharia, com o objetivo de minimizar os impactes ambientais (UNEP, 1997a). Os impactes são dependentes das fases do processo envolvidas, do tamanho e complexidade do projeto, das condições da natureza e sensibilidade associada. Mais ainda, das técnicas de prevenção, mitigação e controle da poluição (UNEP, 1997a).

Considerando todo o processo, desde a exploração, extração, produção e processamento, destacam-se múltiplos impactes possíveis.

Ao nível social podem ocorrer mudanças no uso da terra, atividades como agricultura e as vias de acesso podem ser alteradas. O mesmo pode acontecer com a pesca e infraestruturas do mar.

Os níveis populacionais possivelmente aumentam, com a migração laboral, o que afeta a economia local (UNEP, 1997a).

Os **impactes na atmosfera** são de extrema relevância, pelo contributo que certos gases emitidos provocam ao efeito de estufa.

As refinarias emitem material particulado que é capaz de irritar as vias respiratórias e quando associado aos óxidos de enxofre e de azoto torna-se ainda mais prejudicial.

O monóxido de carbono é formado pela combustão incompleta nas caldeiras, durante os processos de aquecimento. O perigo deste gás reside na sua capacidade de se ligar à hemoglobina, deslocando o oxigénio. Acrescenta-se ainda o facto de ser um gás inodoro e incolor e por isso quase impercetível (Hsu *et al.*, 2006).

Os óxidos de enxofre são gerados de forma similar ao monóxido de carbono, pela combustão, de compostos com enxofre. Estes compostos são prejudiciais para o trato respiratório superior e as suas partículas quando inaladas podem penetrar profundamente para os pulmões (Hsu *et al.*, 2006).

Algumas substâncias que empobrecem a camada de ozono são produzidas nos refrigeradores e sistemas de proteção contra incêndios (UNEP, 1997a).

A probabilidade de **impactes no meio aquático** recai sobre a água de produção, fluidos de perfuração, produtos químicos de tratamento, operações de lavagem e drenagem de água, resíduos domésticos, resfriamento de água, derrames e vazamentos (UNEP, 1997a).

Separando os impactes por fases de operação, na exploração os volumes são mínimos, com as atividades de acampamento. Na perfuração exploratória, os fluidos de perfuração são os resíduos principais; por fim, na etapa de produção a água de produção constitui o principal efluente.

No que concerne aos fluidos de exploração, os impactes são mínimos, visto que são essencialmente compostos por argila e bentonite, que são compostos não tóxicos (UNEP, 1997a).

Outros compostos, como os hidrocarbonetos, são biodegradáveis e com o efeito da diluição, a sua toxicidade pode relativamente reduzir-se.

As lamas oleosas quando descarregadas no mar, afetam a fauna bentónica, pelos elevados níveis de hidrocarbonetos (UNEP, 1997a).

Wake (2005) refere que os efluentes das refinarias têm impacto no crescimento dos organismos, tais como peixes, invertebrados e algas, que se desenvolvem junto dos emissários. Contudo, são as algas que se mostram mais resistentes devido à sua cobertura de mucilagem. As espécies de água doce revelam ser mais sensíveis do que as espécies marinhas e estuarinas.

Os **impactes no meio terrestre** resultam do revolvimento e assoreamento do solo, da erosão e perturbação na vegetação. As alterações do solo podem originar alterações na hidrologia, padrões de drenagem e danos no habitat pela vegetação removida (UNEP, 1997a).

Quando ocorre a perturbação de ecossistemas, o resultado condiciona diretamente as comunidades vegetais e animais, pela mudança do ambiente no que se refere à qualidade da água, ar e solo. Inclusive, a perturbação provocada pelo ruído e luz estranha, reflete-se na reprodução, migração dos seres, contribuindo também para o aumento da vulnerabilidade a predadores.

4.2 Derrames de petróleo

Segundo Hsu *et al.*, (2006) quando ocorrem incidentes de poluição é possível classifica-los em quatro categorias:

- Poluição por práticas habituais – Neste caso sabe-se o risco associado à ação e os custos inerentes à redução do material poluente. Mas, opta-se por continuar com

práticas de risco, como a descarga ilegal, até que um órgão governamental force a mudança.

- Poluição accidental – Nesta categoria encontram-se os acidentes de trabalho. Com a ocorrência dos acidentes, as indústrias implementam medidas a fim de evitar a repetição.
- Resposta inadequada à poluição – Por vezes, a falta de preparação física e mental, bem como de planos de emergência, conduzem a uma resposta inadequada face aos incidentes de poluição.
- Atos maliciosos – Fenómenos de deposição ilegal, sabotagem e atos de guerra são alguns dos exemplos.

Os derrames de petróleo ocorrem com a libertação do líquido no ambiente, sendo principalmente no meio marinho. Os maiores desastres aconteceram na Califórnia e no Golfo Pérsico, **Figura 4.1**. De menores dimensões e com grande impacto ambiental conhece-se o *Amoko Cadiz* ocorrido em 1978 próximo da costa francesa e o *Exxon Valdez* em 1989, na costa do Alasca.

O ano de 2013 foi marcado por derrames de petróleo nos EUA. Porém, o último ocorreu na ilha de Curaçao, nas Antilhas Holandesas.

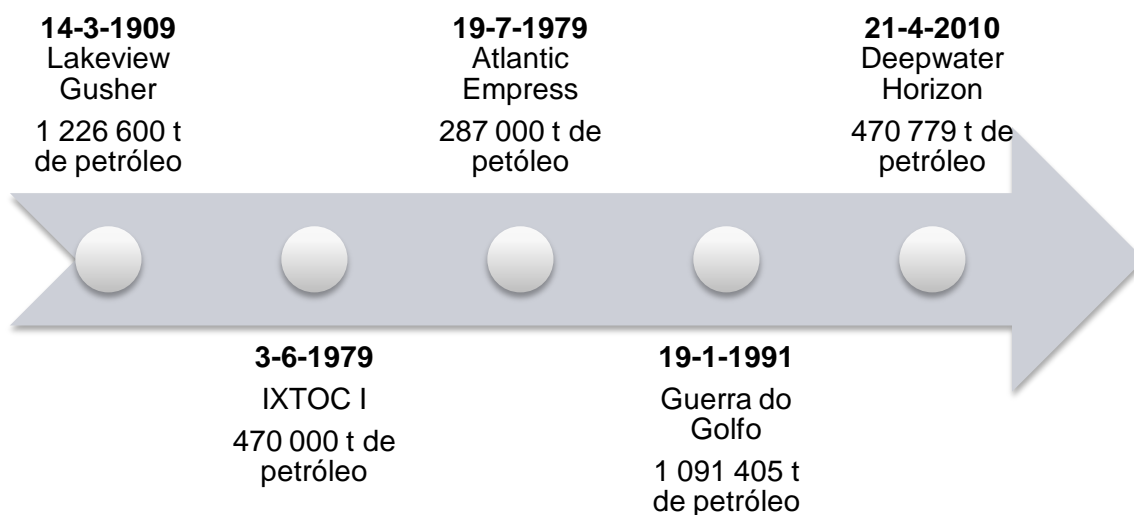


Figura 4.1 - Cronologia dos 5 maiores derrames de petróleo (Paes,2011; Cohen, 2010)

Relativamente a desastres prejudiciais para os ecossistemas, o derrame do petroleiro *Exxon Valdez* foi considerado o mais nocivo, ocorrido na baía de *Prince William Sound*, no Alasca em 1989. Apesar de não ser o maior derrame, visto que do incidente resultou num derrame de 37000 t de petróleo, os efeitos a curto e longo prazo foram considerados devastadores (ExxonMobil, 2013).

Como causa do desastre são apontadas as condições meteorológicas, tempestade e incêndio (Paes, 2011). Vários fatores contribuíram para o agravamento do derrame citado anteriormente, tais como: o tempo, a localização, abundância de vida selvagem e métodos de limpeza insuficientes (queima, limpeza mecânica e dispersantes químicos).

A localização remota apenas permitia o acesso por barco ou helicóptero (EPA, 2013). No que diz respeito ao impacto na fauna e flora, no decorrer do incidente, mais de $1,1 \times 10^6 m$ de costa foram afetados, o que originou em 10% do habitat natural contaminado por óleo (Maki, 1991).

A ocorrência num corpo de água sem ação de ondas impossibilitou a dissipação e decomposição do petróleo (Stevens, 1989).

Os efeitos imediatos registraram a morte de aproximadamente 250 mil aves marinhas, 2800 lontras do mar, pelo menos, 300 focas, 247 águias, 22 orcas, e um número desconhecido de salmão e arenque (Grahm, 2003).

O derrame do petroleiro *Amoko Cadiz* em 1978, com 22300 t de petróleo, também causou numerosa morte marinha. O acontecimento gerou uma mancha com cerca de $80 \times 10^3 m$ de comprimento e poluiu $200 \times 10^5 m$ do litoral, entre praias e comunidades (Hsu *et al.*, 2006).

O incidente provocou a morte de cerca de 20 mil aves e 9000 toneladas de ostras, e como efeitos colaterais, o desenvolvimento de úlceras e tumores nos peixes (Hsu *et al.*, 2006).

4.3 Medidas de prevenção da poluição

Os impactos referidos ocorrem na ausência de medidas de prevenção da poluição e/ou com a aplicação de medidas deficientes. A regulamentação ambiental existe para limitar os incidentes e proteger os ecossistemas (Ex. MARPOL 73/78). Por outro lado, a imagem das empresas petrolíferas está em causa - uma boa gestão que não prejudique o ambiente é uma opção de *marketing* e imagem.

As emissões fugitivas são gases que se escapam dos equipamentos em processos de refinação, tais como aquecedores ou sistemas de purga. Estes gases são maioritariamente compostos orgânicos voláteis (COV) (Faustine, 2008).

Para a redução de emissões fugitivas de hidrocarbonetos recorrem-se a válvulas e respetivos acessórios. Os compostos SO_x podem ser reduzidos com prevenção da formação (combustível com baixo enxofre) e com a dessulfurização, reduzindo o potencial perigoso (Faustine, 2008; Hsu *et al.*, 2006).

No caso do NO_x , a lavagem dos gases permite 20% de remoção. Desta forma, promove-se a redução catalítica dos gases, cuja eficiência é superior. A redução de CO_2 é conseguida com sistemas de eficiência energética, para controlar e otimizar o desempenho energético (Hsu *et al.*, 2006). A cogeração é outra alternativa de redução (Faustine, 2008).

O material particulado é reduzido com a aplicação de equipamentos como filtros, *scrubbers* ou ciclones (Faustine, 2008).

A contribuição para a degradação da camada do ozono é mitigada com o compromisso legal do protocolo de Montreal (Hsu *et al.*, 2006). Este tratado tem como objetivo a redução de substâncias que empobrecem a camada de ozono, visando a aplicação de compostos substitutos. De um modo geral, os principais países da indústria petrolífera ratificaram o protocolo.

A limpeza dos derrames de petróleo inclui vários processos, tais como: contenção física, remoção mecânica, tratamento químico e biológico. Os derrames em superfície terrestre são mais fáceis de limpar, em comparação com os ocorridos em águas superficiais (Hsu *et al.*, 2006).

As condições naturais atuam através da evaporação, ação das correntes de vento, emulsificação, oxidação e decomposição bacteriana. A limpeza física é efetuada por meio de barreiras insufláveis usadas para a contenção, úteis para a prevenção da dispersão do óleo (Hsu *et al.*, 2006).

Os produtos adsorventes aplicados precisam de tempo para serem eficazes. A palha é um elemento barato e pode absorver entre 8 a 30 vezes o seu próprio peso em óleo. Substâncias sintéticas também podem ser utilizadas como adsorventes, como é o caso de polímeros, polipropileno, poliestireno, poliuretano e têm sido eficientes, com destaque para a espuma de poliuretano (Hsu *et al.*, 2006).

Os produtos químicos de dispersão assemelham-se aos detergentes. Estes produtos permitem a redução da adsorção entre o óleo e sólidos imersos, como barcos, paredes e docas.

O uso de incineradoras e produtos solidificantes também fazem parte do processo de limpeza dos derrames (Hsu *et al.*, 2006).

A limpeza das praias, quando necessária, faz-se de modo similar, com a adição de palha ou detergentes. As máquinas agrícolas e de terraplanagem são equipamentos auxiliares (Hsu *et al.*, 2006).

Uma medida que deve ser tomada anteriormente é a elaboração de um plano de risco ou emergência, com vários exercícios e treinos a realizar regularmente para garantir a preparação de pessoas e máquinas. No plano são conhecidos os equipamentos necessários para responder às emergências (UNEP, 1997a).

4.3.1 Medidas com modelos inteligentes

Países com incidentes repetidos de derrames de petróleo, como por exemplo a China, tendem a elaborar soluções multidisciplinares, com o propósito de criar situações de preparação e adaptação rápidas e eficazes para o problema.

A técnica de Raciocínio Baseado em Casos (*Case-Based Reasoning*) foi desenvolvida por Schank em 1982 e é fundamentada em experiências de problemas previamente resolvidos, para solucionar problemas atuais semelhantes. Para a resolução do problema consideram-se

quatro etapas sequenciais: recuperar a ocorrência mais relevante e semelhante, reutilizar a informação sobre a ocorrência para tentar resolver o problema, rever a solução apontada como imprescindível e reter informação para uma nova solução (Liao *et al.*, 2009). Esta tecnologia insere-se numa fase não urgente.

O Algoritmo Genético é um algoritmo de otimização, baseado na herança biológica simulada e evolução. Através de um método iterativo, o algoritmo procura determinar uma solução ótima. Esta funcionalidade permite inferir acerca da sua aplicação e se esta é adaptável a situações de preparação para emergência de derrames de petróleo (Ahn *et al.*, 2009).

Outra ferramenta é a *Back Propagation-Artificial Neural Network*, desenvolvida para simular as funções do sistema nervoso do ser humano para a aplicação em sistemas informatizados (Mo *et al.*, 2007). Estas redes artificiais requerem correlações bastante definidas entre atributos e medidas de prevenção, requerendo uma base de dados com amostras. Este fato restringe a aplicação da ferramenta nos derrames de petróleo, pelo que para este estudo sofreu uma alteração.

A aplicação desta ferramenta surge em última instância, emergência. É realizado um *input* das condições extraídas das ferramentas anteriores e obtém-se a relação funcional interna entre os casos e seu apoio à decisão (Liao *et al.*, 2012). O recurso a esta ferramenta tem crescido particularmente em aplicações ambientais, relacionado também, com o desenvolvimento da informática.

Liao *et al.*, (2012) integraram os três modelos inteligentes mencionados, para simular respostas para uma situação de emergência, com recurso a 32 casos de derrame de petróleo, ou seja, foi desenvolvida uma estrutura de um sistema de preparação e resposta de emergência para derrames de petróleo.

A metodologia adotou alguns pressupostos, ainda que de pouca influência na integração do método, pode apresentar erros. Todavia, os resultados do trabalho revelaram-se favoráveis face à viabilidade e aplicabilidade da integração dos três modelos.

5. Águas residuais

5.1 Caracterização e legislação

Todas as comunidades produzem resíduos: sólidos, líquidos e emissões atmosféricas. Os resíduos líquidos, denominados vulgarmente por água residual, consistem na água resultante do uso humano e, ou comercial e industrial. A estas águas junta-se o escoamento das águas pluviais e degelo (Metcalf e Eddy,2003).

As águas residuais são portadoras de vários componentes indesejáveis e subdividem-se em dois grupos principais consoante a sua origem (Metcalf e Eddy,2003).

Doméstica – São provenientes essencialmente de instalações sanitárias, cozinhas e também das lavagens de roupa. Resultante dessa utilização, são águas que incluem detergentes, sabão e materiais fecais (putrescíveis e com microrganismos).

Geralmente apresentam uma composição constante e contêm quantidades significativas de matéria orgânica, sendo facilmente biodegradáveis.

Industrial – Como o nome indica, provêm da indústria e é onde se inserem as AREP ou a água de produção. Ao contrário das águas residuais domésticas, apresentam uma composição variada, decorrente do tipo do processamento industrial e também das modificações que os compostos sofrem ao longo do tempo. São águas compostas por elevada concentração de matéria orgânica e/ou substâncias tóxicas, tal como o arsénio, chumbo, crómio, mercúrio, ácidos, etc.

As águas residuais são uma mistura complexa de água mineral e orgânica, com partículas suspensas, partículas coloidais, produtos em solução e emulsão (Pita, 2002) e outros poluentes que necessitam de atenção, conforme se mostra no **Quadro 5.1**. Devido à sua composição, convém que a água residual seja rapidamente removida dos locais onde é produzida até uma zona de tratamento, ETAR, para que a saúde pública e o ambiente sejam protegidos (Metcalf & Eddy,2003).

Relativamente à matéria orgânica, quando decomposta provoca cheiros desagradáveis e num meio receptor, provoca carência de oxigénio. Quanto aos nutrientes, quando descarregados poderão fomentar o desenvolvimento da eutrofização, conduzindo à degradação da qualidade da água. Os microrganismos que fazem parte da flora intestinal humana podem originar problemas na saúde pública.

Quadro 5.1 - Principais constituintes de preocupação no tratamento de águas residuais (Metcalf & Eddy, 2003)

Constituintes	Motivos da importância
Sólidos suspensos	Desenvolvimento de lamas sob condições anaeróbias, quando as águas residuais são descarregadas em meio aquático, sem tratamento.
Compostos orgânicos biodegradáveis	Constituídos principalmente por proteínas, carboidratos e gorduras, regra geral é medido através da CBO e CQO. Se descarregados no ambiente sem tratamento conduzem à depleção natural de oxigénio e a condições de septicidade.
Compostos patogénicos	Doenças transmissíveis pelos organismos patogénicos presentes.
Nutrientes	O azoto e o fósforo juntamente com o carbono são essenciais para o crescimento microbiano. Mas quando descarregados em meio aquático induzem ao crescimento de substâncias indesejáveis. Em superfície terrestre, se descarregados em grande quantidade podem poluir as águas subterrâneas.
Poluentes prioritários	Poluentes conhecidos pelo potencial cancerígeno, mutagénico, teratogénico ou de toxicidade aguda elevada.
Compostos orgânicos refratários	Tendem a resistir aos tratamentos convencionais das águas residuais. São exemplo: os surfactantes, fenóis e pesticidas agrícolas.
Metais pesados	Provenientes da água residual do comércio e da indústria, devem ser removidos caso a água seja reutilizada.
Compostos inorgânicos dissolvidos	Constituintes como o cálcio, sódio e sulfato estão presentes na água residual, e também devem ser removidos caso a água seja reutilizada.

O tratamento das águas residuais tem por objetivo a produção de um efluente líquido inofensivo, que não cause danos no meio receptor e se possível beneficie os ecossistemas e cursos de água envolventes (Spinosa, 2001). Na Europa e em Portugal a regulamentação das águas residuais é imposta pela Diretiva 91/271/CEE, transposta pelo Decreto-Lei n.º 152/97, de 19 de Junho, os parâmetros de descarga estão dispostos no **Quadro 5.2**.

Quadro 5.2 - Parâmetros de descarga das estações de tratamento de águas residuais urbanas (DL 152/97)

Parâmetros	Concentração	Percentagem mínima de redução em relação ao afluente
Carência bioquímica de oxigénio (CBO ₅ a 20°C) sem nitrificação	25 mg/L O ₂	70-90
Carência química de oxigénio (CQO)	125 mg/L O ₂	75
Total de partículas sólidas em suspensão ^(*)	35 mg/L O ₂	90

(*) Obs: Parâmetro facultativo

No Decreto-Lei 236/98 são descritas as normas de qualidade para proteção do meio aquático e para melhorar a qualidade da água, em função dos principais usos. No **Quadro 5.3** mostram-se os valores limite de emissão (VLE) na descarga de águas residuais, com o propósito de proteger as águas superficiais da poluição.

Quadro 5.3 - VLE na descarga de águas residuais (DL 236/98)

Parâmetros	Unidade	VLE
pH	Escala de Sorensen	6,0-9,0
Temperatura	°C	Aumento de 3°C
CBO ₅ 20°C	mg/L O ₂	40
CQO	mg/L O ₂	150
SST	mg/L	60
Alumínio	mg/L Al	10
Ferro total	mg/L Fe	2
Manganés total	mg/L Mn	2
Cheiro	-	Não detetável na diluição 1:20
Cor	-	Não detetável na diluição 1:20
Cloro residual livre	mg/Cl ₂	0,5
Cloro residual total	mg/Cl ₂	1
Fenóis	mg/L C ₆ H ₅ OH	0,5
Óleos e gorduras	mg/L	15
Sulfuretos	mg/L S	1
Sulfatos	mg/L SO ₄	2000
Fósforo total	mg/L P	10
Azoto amoniacal	mg/l NH ₄	10
Nitratos	mg/L NO ₃	50
Arsénio total	mg/L As	1
Chumbo total	mg/L Pb	1
Cádmio total	mg/L Cd	0,2
Crómio total	mg/L Cr	2
Cobre total	mg/L Cu	1
Níquel total	mg/L Ni	2
Mercúrio total	mg/L Hg	0,005
Detergentes (sulfato de lauril e sódio)	mg/L	2

5.2 Tipos de tratamento aplicados

Através da regulamentação e tratamento é possível a prevenção de situações indesejáveis e de risco. Como mencionado, o tratamento permite a redução da carga poluente até se atingirem concentrações admissíveis para que estas águas possam ser descarregadas nos meios recetores ou serem reutilizadas. A redução da carga poluente é conseguida por meio de operações unitárias (tratamentos físicos) e de processos unitários (tratamento químico e/ou biológico). Através da junção destes processos obtém-se diferentes níveis de tratamento: o preliminar, primário, secundário e terciário, garantindo uma boa qualidade do efluente final, no **Quadro 5.4**.

Quadro 5.4 - Níveis de tratamento a aplicar numa água residual (Metcalf & Eddy, 2003)

Nível de tratamento	Descrição
Preliminar	Remoção de resíduos com alguma dimensão, tais como, trapos, paus, areias e também gorduras, que podem causar problemas de manutenção e/ou operação nas seguintes etapas de tratamento.
Primário	Remoção de uma porção dos sólidos suspensos e matéria. O tratamento pode ser aperfeiçoado com a adição de produtos químicos ou filtração.
Secundário	Remoção de matéria orgânica biodegradável (em suspensão ou dissolvida) e de sólidos em suspensão. A desinfecção é tipicamente incluída nesta etapa de tratamento. O tratamento avançado implica a remoção de nutrientes como o azoto e fósforo.
Terciário	Remoção de sólidos suspensos residuais, geralmente por meio de filtração granular ou <i>microscreens</i> . A desinfecção e remoção de nutrientes também podem ser incluídas no tratamento terciário. O tratamento é avançado quando há remoção de materiais dissolvidos e em suspensão remanescentes do tratamento biológico.

Tratamento Preliminar – Nesta fase ocorre a remoção de detritos de maiores dimensões, passíveis de afetar os órgãos a jusante e a eficácia das operações seguintes, através de fenómenos como a abrasão e entupimento de condutas. Deste modo, os custos de manutenção dos equipamentos são minimizados, no que diz respeito a bombas e válvulas. O tratamento pode incluir operações de gradagem, tamisação, trituração, desarenação, desengorduramento homogeneização, equalização e armazenamento. Estas etapas são designadas por obras de entrada de uma ETAR (Pita, 2002).

Tratamento Primário – A decantação ou sedimentação consiste na remoção de sólidos suspensos e de matéria orgânica, realizada em decantadores, de modo a impedir que a carga dos sólidos prejudique as unidades de tratamento a jusante (Pita, 2002). De acordo com Metcalf & Eddy (2003), o processo possibilita a remoção de sólidos suspensos na ordem dos 50 a 70% e de 25 a 40% de matéria orgânica.

O tratamento biológico, normalmente, é antecedido por uma sedimentação primária e procedido por uma sedimentação secundária. Ambas etapas funcionam de igual forma.

Consoante o tipo de sólidos presentes no efluente podemos ter quatro tipos de sedimentação:

- Sedimentação discreta – Aplicado para a remoção de areia e saibro. As concentrações de partículas em suspensão são reduzidas e as propriedades físicas constantes ao longo da sedimentação.
- Sedimentação floculenta – Através da coalescência, as partículas aumentam a sua massa e o assentamento ocorre a uma velocidade maior. Apropriado para flocos químicos.
- Sedimentação retardada – Aplicado para a sedimentação de lamas ativadas. As partículas tendem a manter posições fixas e a massa de partículas assenta como unidade, na parte superior da massa desenvolve-se uma interface nítida sólido-líquido.
- Sedimentação por compressão - As partículas estão de tal modo concentradas, que formam uma estrutura, onde a velocidade de sedimentação é praticamente nula. A

remoção da estrutura ocorre por compressão, com o peso da chegada de novas partículas. Este tipo de sedimentação acontece nas camadas inferiores de um decantador secundário, num processo de tratamento biológico de efluentes ou espessamento de lamas.

Após a decantação obtém-se o clarificado, que segue para o tratamento secundário e os sólidos decantados no fundo do decantador são removidos sob a forma de lamas primárias (Pita, 2002).

Tratamento Secundário – De acordo com o DL 152/97, esta etapa geralmente envolve um tratamento biológico com decantação secundária ou outro processo que permita respeitar os valores constantes no Quadro 5.2. O objetivo principal desta etapa de tratamento é a remoção de matéria orgânica remanescente do tratamento primário, cujos valores de carga de CBO_5 e SST não cumprem as normas legislativas de descarga. Com recurso a microrganismos para decompor a matéria orgânica, sendo estes processos na sua maioria aeróbios, é conseguida a remoção de matéria orgânica. O resultado final é a produção de CO_2 , biomassa e inertes. A biomassa produzida é decantada e removida sob a forma de lamas secundárias.

Os principais processos de tratamento biológicos subdividem-se em dois grupos: biomassa fixa ou de biomassa suspensa (**Quadro 5.5**) com diferentes níveis de desempenho (**Quadro 5.6**). Sendo geralmente adotados os sistemas de lamas ativadas, leitos percoladores, discos biológicos ou lagoas de depuração (Pita, 2002).

Quadro 5.5 - Classificação dos vários tipos de sistema biológicos (Moura, 2012)

Sistema biológico	Tipo de sistema	Tipo de alimentação
Lagoas	Biomassa suspensa	Aeróbio
Lamas ativadas	Biomassa suspensa	Aeróbio
Leitos percoladores	Biomassa fixa	Aeróbio
Discos biológicos	Biomassa fixa	Anaeróbio
Biofiltros	Biomassa fixa	Aeróbio

Quadro 5.6 - Resumo dos principais descritores para os vários tipos de sistemas biológicos (Amaral, 2011)

Sistema biológico	Eficiência	Separação Sólido/Líquido	Custos de Operação e Manutenção	Custos de capital	Gestão de lamas	Reprodutibilidade
Lagoas	Razoável	Razoável	Reduzido	Elevado	Reduzida	Reduzida
Lamas ativadas	Boa/Muito boa	Problemas	Elevado	Elevado	Problemas	Elevada
Leitos percoladores	Razoável	Boa/Muito boa	Pouco elevado	Médio	Problemas	Média
Discos biológicos	Razoável	Boa/Muito boa	Pouco elevado	Elevado	Problemas	Média
Biofiltros	Boa/Muito boa	-	Elevado	Elevado	Problemas	Elevada

Tratamento Terciário – Este tratamento é também denominado por um sistema de afinação. Tem como objetivo completar as fases anteriores de tratamento, aumentando a eficiência de remoção de sólidos em suspensão, nutrientes ou compostos tóxicos, cuja eliminação não ocorreu no tratamento secundário. Para as águas industriais, esta etapa é relevante, visto que viabiliza a reutilização do efluente tratado (Pita, 2002).

A remoção de nutrientes é conseguida por processos biológicos ou pela precipitação química (exemplo: cloreto férrico para remoção de fósforo). Alguns compostos e organismos patogénicos são eliminados através da desinfecção. Outros poluentes podem necessitar de filtração com areia ou adsorção com carvão ativado.

Tratamento da fase sólida – O objetivo desta fase é tornar mais fácil o manuseamento dos subprodutos gerados e reduzir os custos do seu transporte para o destino final. Os subprodutos gerados são as lamas provenientes do decantador primário e do decantador secundário, resultantes do tratamento da fase líquida. As etapas convencionais do tratamento da fase sólida incluem o espessamento, digestão anaeróbia ou estabilização química, desidratação e o tratamento biológico de gorduras e a lavagem e classificação de areias (Maurício, 2012).

As etapas referidas, que compõem o tratamento padrão a aplicar às águas residuais, distinguidas pelo tratamento da fase líquida e sólida, estão ilustrados na **Figura 5.1**.

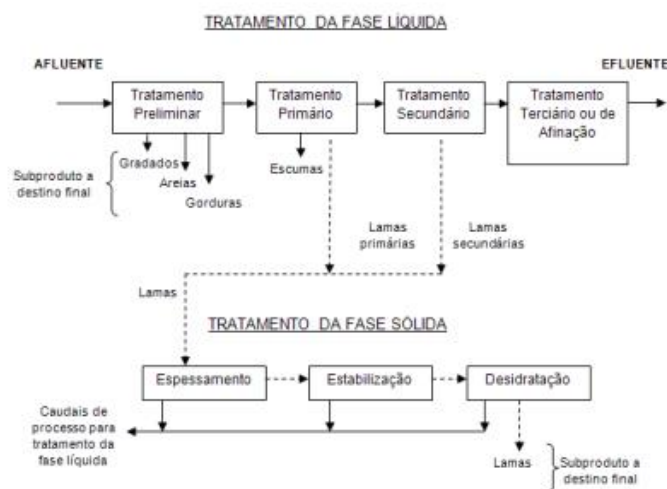


Figura 5.1 - Esquema do tratamento da água residual (Rasquilha, 2009)

6. Águas residuais provenientes da extração do petróleo

6.1 Introdução

As águas residuais provenientes da extração do petróleo ou águas de produção consistem num subproduto da exploração e produção de petróleo. É também designada por “salmoura” ou “água de formação” (AQWATEC, 2013). Este subproduto representa a quase totalidade dos resíduos gerados, cerca de 99%, sendo, por isso, o maior fluxo gerado (SPE, 2012).

Na sua constituição encontram-se partículas, óleo em suspensão e dissolvido, produtos químicos que são adicionados durante o processo de produção, compostos orgânicos dissolvidos, gases dissolvidos (CO, CO₂, H₂S), metais pesados e alguma radioatividade, apresentando também elevada salinidade (Cavaco *et al.*, 2005; PWS, 2013a). As concentrações específicas destes componentes variam ao longo de uma gama extremamente ampla. A temperatura da água de produção varia entre os 10 e 105°C. A pressão oscila entre os 2 e 20 bar (Cavaco *et al.*, 2005).

As características gerais de uma água de produção nos vários campos de petróleo mostram-se no **Quadro 6.1**.

Quadro 6.1- Características da água de produção no mundo (Ray *et al.*, 1992)

Parâmetro	Unidade	Valores
Densidade	kg/m ³	1014-1140
Tensão superficial	dyn/cm	43-78
COT	mg/L	0-1500
CQO	mg/L	1220
SST	mg/L	1,2-1000
pH	-	4,3-10
Petróleo total (medido por infravermelho)	mg/L	2-565
Voláteis (BTX)	mg/L	0,39-35
Polares totais	mg/L	9,7-600
Bases/neutros	mg/L	< 140
Ácidos fortes	mg/L	< 1-63
Fenol	mg/L	0,009-23

Uma das características da água é o seu equilíbrio químico, que é alterado com as variações de temperatura do meio. Essa alteração provoca reações que levam à produção de escamas de minerais, à deposição de hidrocarbonetos sólidos e a alterações do pH (PWS, 2013a). Mais ainda, na ausência de oxigénio os componentes no estado reduzido reagem com o oxigénio do ar, provocando a deposição de compostos de ferro e enxofre elementar. Consequentemente torna-se prejudicial para os equipamentos, visto que pode conduzir a obstruções de válvulas e corrosões nas tubagens.

Todos estes fatores tornam a água de produção imprópria para o consumo humano e animal, tratando-se de um poluente tóxico de difícil eliminação, cujo tratamento inadequado implica efeitos nocivos para o ambiente, com a agravante do expressivo volume envolvido. Um poço começa por produzir pouca água, mas com o passar do tempo os poços produzem um volume muito maior de água do que de óleo (PWS, 2013a). O grande volume de água gerado pode causar impactos ambientais através da erosão e eliminação de terra de grandes bacias (Guerra *et al.*, 2011).

O tratamento da água de produção é uma parte importante para o custo de produção de petróleo. Este pode implicar a re-injecção da água no reservatório com um tratamento prévio. Acrescentando-se, a separação água-óleo, com produtos químicos ou através de aquecimento, e posteriormente tratamento da água, envolvendo as seguintes etapas básicas (Cavaco *et al.*, 2005):

- Remoção do óleo residual
- Remoção de gases
- Remoção de sólidos suspensos
- Eliminação de bactérias

Por outro lado, quando é adotado o tratamento químico é necessário ter algum cuidado, de modo a evitar a incorporação de elementos tóxicos. Os produtos adicionados devem ser analisados previamente a fim de se aferir a sua adequação ao processo (Cavaco *et al.*, 2005).

6.2 Legislação de descarga

O teor de óleo descarregado no mar é o único parâmetro da água de produção regulamentado atualmente (Gabardo, 2007). A água de produção é regulamentada por vários acordos internacionais, para os vários mares regionais e, deste modo, não apresenta um padrão único. De um modo geral, os acordos incentivam a adoção das melhores tecnologias disponíveis, bem como as melhores práticas ambientais.

Em termos médios, as convenções têm como limite de deposição de óleo 40 mg/L em cada mês civil e um máximo de 100 mg/L, com a exceção de OSPAR que em 2007 introduziu um novo limite em Helsínquia. A convenção de Helsínquia proíbe a descarga e o deslocamento de água produzida, a menos que a concentração de óleo seja inferior a 15 mg/L. Na impossibilidade das melhores tecnologias disponíveis atingirem o referido limite, a exceção permite 40 mg/L. Alguns países adotaram restrições diferentes, como é o caso dos EUA e Brasil, onde a descarga não pode exceder à concentração média mensal de 29 mg/L, com o valor máximo diário de 42 mg/L (OGP 2005; CONAMA nº 393). O resumo da regulamentação mostra-se no **Quadro 6.2**.

Quadro 6.2 - Regulamentação internacional para descarga de óleo (UNEP, 1997a; PWS, 2013b ;Stewart *et al.*, 2011)

Convenção	Região	Limite de deposição de óleo
OSPAR 1992	Atlântico NE Mar do Norte	<ul style="list-style-type: none"> • 40 mg/L • 30 mg/L a partir de 2007
Helsinki 1992	Mar Báltico	<ul style="list-style-type: none"> • 15 mg/L Exceção 40 mg/L
Kuwait 1978	Mar Vermelho	<ul style="list-style-type: none"> • 40 mg/L • 100 mg/L máx
Barcelona 1976	Mar Mediterrâneo	<ul style="list-style-type: none"> • 40 mg/L • 100 mg/L máx
Outros		
	Equador, Colômbia,	<ul style="list-style-type: none"> • 30 mg/L
	Nigéria, Angola, Camarões e Costa do Marfim	<ul style="list-style-type: none"> • 50 mg/L

6.3 Origem da água de produção

Consoante a origem do petróleo podem-se ter águas de produção distintas. A água de produção proveniente dos recursos não convencionais é normalmente mínima, devido à formação compacta dos reservatórios, como é o caso do xisto betuminoso (Guerra *et al.*, 2011).

A água de formação reflete algumas características químicas dos hidrocarbonetos, por estar em contacto com a formação dos mesmos durante vários séculos. Deste modo, a qualidade da água está obviamente associada ao ambiente de deposição dos hidrocarbonetos (AQWATEC, 2013; Guerra *et al.*, 2011). Para além da água do reservatório, a água de produção pode incluir água injetada para a formação e produtos químicos adicionados durante o processo de perfuração, produção e tratamento (SPE, 2012).

Segundo a teoria biogénica, os hidrocarbonetos com menor densidade tendem a migrar, para rochas sedimentares adjacentes que são limitadas por rochas impermeáveis, ficando assim confinados e levando à acumulação de petróleo, rocha-reservatório (Ahmadun *et al.*, 2009). O petróleo mantém-se isolado da água, mas permanece em contato com a linha de água do aquífero, de onde recebe pressão, **Figura 6.1**. A água do aquífero virá assim a ser a água de produção. A produção de petróleo e de água ocorre quando os fluidos da rocha-reservatório são escoados para a superfície, por meio de poços de petróleo.

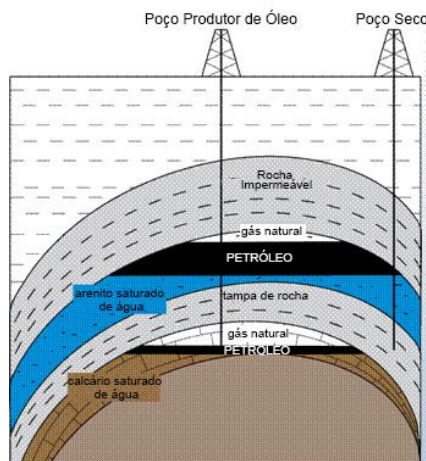


Figura 6.1 - Morfologia do reservatório de petróleo (EMS, 2013)

6.4 Volumes de água de produção

Como referido anteriormente, o volume de água produzida a partir dos poços de petróleo, não se mantém constante ao longo dos anos (Clark *et al.*, 2009). No início, a taxa de produção da água pode ser muito inferior à taxa de produção de petróleo, mas com o passar do tempo, pode aumentar para mais de umas dezenas de vezes face à taxa de óleo produzido (SPE, 2011). Os campos de petróleo são responsáveis por cerca de 60% da água de produção produzida no mundo (Ahmadun *et al.*, 2009).

Em média são produzidos cerca de 7 a 10 barris, ou o equivalente a 280-400 L de água, para cada barril de petróleo bruto (Guerra *et al.*, 2011). Isso representa uma produção global de água de 250 milhões de barris por dia, em comparação com 80 milhões de barris por dia de petróleo. Como resultado, a razão de água para óleo é de 3:1 (Ahmadun *et al.*, 2009). Veil (2009) estima uma razão global de água-óleo entre 2:1 a 3:1.

Na **Figura 6.2** mostra-se a relação dos volumes de água de produção em *onshore* e *offshore*.

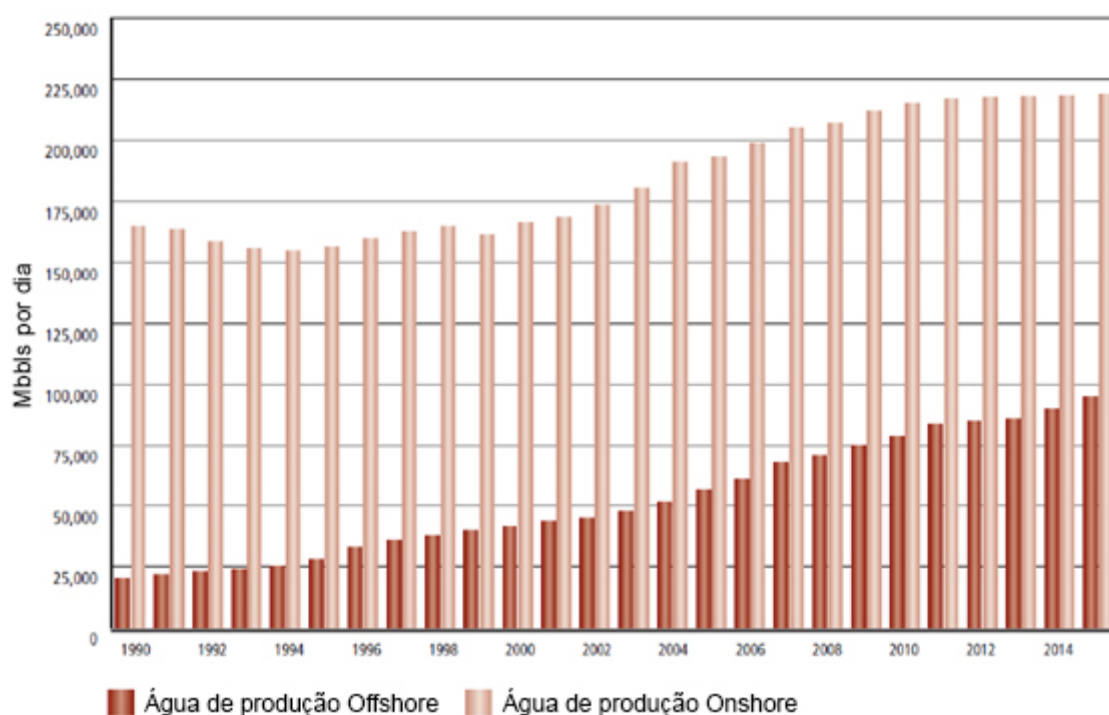


Figura 6.2 - Produção de água mundial *onshore* e *offshore* (Dal Ferro & Smith, 2007)

Vários fatores são responsáveis pela alteração da quantidade de água produzida, durante a vida útil de um poço. Reynolds *et al.*, (2003) avaliaram os seguintes:

- Métodos de perfuração do poço: poço horizontal produz menores volumes de água de produção.

- Localização do poço dentro do reservatório: relacionado com o facto de os reservatórios serem homogéneos ou heterogéneos. Poços do tipo horizontal, em reservatórios homogéneos, reduzem a taxa de produção de água.
- Zona única ou misturada: um poço é concluído numa única zona, visto que a produção de petróleo diminui com o tempo. Para manter a produção de petróleo outras zonas são abertas e por esta razão há aumento da produção de água de formação.
- Tipo de tecnologias para a separação da água: os diferentes métodos usados para reduzir o levantamento e/ou tratamento da água. Além disso, os custos da extração da bomba, a energia elétrica e as tecnologias de separação.
- Injeção de água: para bacias muito exploradas a injeção de água (ou de vapor) para os reservatórios, permite aumentar a recuperação de óleo existente. Esta técnica, conhecida por EOR, permite manter a pressão do reservatório e direccionar o óleo para o poço produtor.
- Integridade mecânica: problemas mecânicos, tais como furos e corrosão, permitem a entrada de água. A pressão excessiva permite a entrada de fluidos indesejados no reservatório, aumentando a água de produção.
- Comunicações subterrâneas: problemas relacionados com as comunicações subterrâneas ocorrem juntos dos poços e dos reservatórios, provocando o aumento da água de produção. Os problemas relacionados com o poço passam pelas avarias e entupimentos, enquanto os problemas dos reservatórios são motivados pela canalização em zonas de maior permeabilidade e fratura das zonas.

6.5 Composição da água de produção

6.5.1 Salinidade

A água de produção incorpora níveis elevados de iões dissolvidos (sais), sendo assim salgada. A salinidade depende da localização geográfica do campo, da formação geológica e do tipo de hidrocarbonetos (Veil *et al.*, 2004). A concentração de sal é medida através dos sólidos totais dissolvidos (STD). Nos EUA a concentração varia entre 1-400 mg/L nos poços convencionais (USGS, 2002), sendo que os poços não convencionais atingem valores inferiores a 50 mg/L (Benko *et al.*, 2008). Isso significa que a salinidade da água de produção tanto pode apresentar níveis de STD equiparados à água doce, como níveis dez vezes superiores ao da água do mar (AQWATEC, 2013).

6.5.2 Compostos inorgânicos

Os compostos inorgânicos compreendem catiões, aniões, materiais naturalmente radioativos, metais pesados e também minerais, como o carbonato e o silicato (Igunnu *et al.*, 2012; Guerra *et al.*, 2011). No que se refere aos catiões e aniões, desempenham um papel significativo na

componente química da água de produção. A salinidade é da responsabilidade do Cl^- e Na^+ (Igunnu *et al.*, 2012).

Os principais constituintes inorgânicos identificados na água produzida incluem o bicarbonato, sulfato, cloreto, entre outros, representados no **Quadro 6.3**.

Quadro 6.3 - Principais constituintes inorgânicos da água de produção (OGP, 1994)

Constituinte	Unidade	Concentração mundial média de descarga
Bicarbonato	mg/L	771
Cloreto	mg/L	60,874
Sulfato	mg/L	325
Sulfureto	mg/L	140
Nitrato	mg/L	1

Os metais pesados que constituem a água são diversos, tais como cádmio, crômio, cobre, o chumbo, mercúrio, níquel, prata e zinco, pequenas quantidades (Hansen *et al.*, 1994). Através de esforços desenvolvidos ao longo de 10 anos, na metodologia de análise e amostragem dos metais vestigiais na água de produção, hoje são conhecidas as suas concentrações, que apresentam grande variação, facto dependente da idade do poço e também da formação geológica, **Quadro 6.4** (OGP, 2005).

Quadro 6.4 - Concentração de metais na água de produção (OGP, 1994; Neff, 2002)

	Fe	Hg	Cd	Pb	Zn	Cu	Cr	As	Ni
Concentração (μL)	-	0,04- 1,3	0,003- 2,5	0,15- 2,1	0,07- 26,4	0,25- 9,5	0,18- 5,3	0,5- 3,1	0,25- 0,34

Salienta-se que a água de produção de poços recentes ostenta maior quantidade de metais, comparativamente a poços com maior duração. Além disso, a corrosão dos equipamentos galvanizados é o que potencia as fontes de zinco e chumbo presentes na água (OGP, 2005). Quanto aos materiais radioativos naturais, o rádio é co-precipitado com o sulfato de bário, conferindo radioatividade à água de produção. O $^{226}\text{Rádio}$ e o $^{228}\text{Rádio}$ são os elementos radioativos mais abundantes (Igunnu *et al.*, 2012; Ahmadun *et al.*, 2009).

6.5.3 Compostos orgânicos

Os compostos orgânicos estão no óleo sob duas formas: na fase dispersa e na fase dissolvida (Guerra *et al.*, 2011). O óleo disperso corresponde às gotículas discretas suspensas na água. A quantidade destas na água depende da densidade do óleo, do cisalhamento da gota, da quantidade do óleo precipitado e da tensão interfacial entre a água e o óleo. Compostos como PAH e alquilfenóis estão presentes como óleo disperso (Ahmadun *et al.*, 2009; Stephenson, 1992).

O óleo dissolvido é caracterizado pelos compostos polares, em concentrações baixas. Além destes, o ácido fórmico e o ácido propanoico também são típicos da água de produção. Normalmente, a água de produção contém 0,1 a 1% de óleo disperso em gotículas (E&P, 1993).

O aumento da temperatura e do pH potencializam o aumento dos compostos orgânicos solúveis em água (Ahmadun *et al.*, 2009). A quantidade de óleo dissolvido é também influenciada pelo tipo de óleo, volume de produção de água e idade de produção (Stephenson, 1992).

Os compostos aromáticos encontram-se em cada uma das fases ou em ambas as fases (OGP, 2005). Visto que são tóxicos, são os que merecem maior atenção, pelos efeitos negativos que podem causar no ambiente (Ahmadun *et al.*, 2009). Estes compostos possuem uma ampla faixa de características físicas, químicas, e propriedades biológicas, permitindo classificá-los em subgrupos (Gabardo, 2007; OGP, 2005):

- BTEX - benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno. São compostos monocíclicos aromáticos e de baixo peso molecular, sendo os mais abundantes na água de produção.
- NFD - naftaleno, fenantrenos e dibenzotiofenos. Estes são constituídos por 2 e 3 anéis e bastante solúveis na fase aquosa.
- PAH - hidrocarbonetos aromáticos policíclicos. Têm entre 3 a 6 anéis, apresentando um peso molecular significativo. São menos solúveis e os mais abundantes na fase dispersa.

6.5.4 Compostos químicos produzidos

Durante o processo de produção de petróleo são adicionados alguns produtos químicos, com o propósito de prevenir problemas operacionais (Ahmadun *et al.*, 2009). Estes produtos são usados para o combate da corrosão química, formação de hidratos, deposição de incrustações, produção de espuma, deposição de cera. Mais ainda, para evitar o crescimento bacteriano e quebrar a emulsão, de modo a melhorar a separação óleo- água, **Quadro 6.5** (Hansen *et al.*, 1994).

Quadro 6.5 - Produtos químicos adicionados a água de produção nos campos de petróleo.
(Hansen *et al.*, 1994; Guerra *et al.*, 2011)

Produto químico	Unidade	Valores
Inibidor de corrosão	mg/L	2-10
Inibidor de incrustações	mg/L	4-30
Desemulsificantes	mg/L	1-2
Polieletrólito	mg/L	0-10
Metanol		
Dietilenoglicol (DEG)		
Bactericidas		

6.5.5 Sólidos produzidos

Os sólidos produzidos incluem uma vasta gama de materiais. Estes são produtos da corrosão e de incrustações, bactérias, ceras, areias, argilas e asfaltenos (Ahmadun *et al.*, 2009). As concentrações dos sólidos variam de plataforma para plataforma e podem causar problemas graves durante a produção de petróleo. As bactérias e incrustações podem entupir as linhas de fluxo, com a formação de lamas oleosas (Igunnu *et al.*, 2012).

6.5.6 Gases dissolvidos

O dióxido de carbono, o oxigénio e o sulfureto de hidrogénio são os gases comuns numa água de produção, caracterizados pelo poder corrosivo (Ahmadun *et al.*, 2009; Stewart *et al.*, 2011). A sua formação deve-se às atividades das bactérias e/ou reações químicas ocorridas na água (Igunnu *et al.*, 2012).

Além destes, também se encontra gás natural (metano, etano, propano e butano), que é ligeiramente solúvel e têm afinidade com o óleo disperso (Stewart *et al.*, 2011).

6.6 Caracterização da água de produção bruta

Na ausência de uma amostra de água produzida, devido a não produção de petróleo em Portugal mostra-se uma caracterização da água produzida bruta do trabalho de Macedo, 2009. O efluente foi cedido pela TRANSPETRO/SA de São Paulo, Brasil, **Quadro 6.6**.

Quadro 6.6 - Caracterização da água de produção bruta (Macedo, 2009)

Parâmetro	Unidade	Concentração
CQO	mg/L	12000
CBO ₅	mg/L	349,8
COT	mg/L	202
Salinidade	mg/L	87,8
Alumínio	mg/L	7,8
Bário	mg/L	1690
Cálcio	mg/L	1120
Chumbo	mg/L	6,4
Fenol	mg/L	2,5
Ferro	mg/L	1,01
Fósforo	mg/L	31
Magnésio	mg/L	188
Níquel	mg/L	2,1
Sulfureto	mg/L	20
Azoto amoniacal	mg/L	55,3
Petróleo e gorduras	mg/L	22,6
pH	mg/L	7,2
Potássio	mg/L	116
Sólidos totais	mg/L	87,3
Sólidos fixos	mg/L	80,3
Sólidos voláteis	mg/L	7

6.7 Impactes da água de produção

Desde muito cedo, aquando da perfuração dos primeiros poços, foram evidenciados os impactes da água de produção, (Guerra *et al.*, 2011). As preocupações ambientais mais relatadas focam-se na degradação dos solos e contaminação de cursos de água e ecossistemas (Otton, 2006). Estes factos resultam da água de produção incorporar na sua constituição hidrocarbonetos e inúmeros iões dissolvidos, que são nocivos para o ambiente (Guerra *et al.*, 2011).

Particularizando o efeito de outros constituintes, as lamas oleosas e precipitados radioativos quando libertados nos solos constituem um risco para a saúde humana e ecossistemas (Guerra *et al.*, 2011). O óleo disperso mantém-se à superfície e os seus compostos voláteis sofrem evaporação, contribuindo para o aumento da CBO da água produzida (Stephenson, 1992).

Os hidrocarbonetos e o sulfureto de hidrogénio são os mais tóxicos para a fauna aquática, predominando em concentrações de baixa salinidade (Neff, 2002). Quanto aos produtos químicos produzidos, colaboram para o aumento da compartimentação do óleo dissolvido e quando precipitados acumulam-se nos sedimentos marinhos (Hendersen *et al.*, 1999; Grigson *et al.*, 2000).

Os metais pesados existem em concentrações superiores à da água do mar. Contudo, não constituem um problema para o ambiente, uma vez que sofrem rapidamente uma diluição (Stephenson, 1992). Caso a diluição não ocorra como o previsto, estes materiais têm a capacidade de se bio-acumular nas cadeias alimentares, sendo tóxico para os seres vivos.

Para determinar os impactes ambientais produzidos é fundamental avaliar propriedades como o pH, temperatura da água, concentração de oxigénio dissolvido e o volume de água do meio recetor. O oceano oferece uma diluição considerável, em detrimento dos pequenos riachos (Guerra *et al.*, 2011). De acordo com Ahmadun *et al.*, (2009), a toxicidade da água e a carga orgânica caracterizam o impacte da descarga da água produzida no mar.

A própria água de produção possibilita alguma diminuição da toxicidade no meio recetor, através das alterações que sofre com fenómenos de adsorção, diluição, evaporação, foto-oxidação e biodegradação (OGP, 2005).

7. Tratamento das águas residuais da extração do petróleo

7.1 Princípios gerais

As águas de produção contêm vários contaminantes, cujas concentrações variam significativamente (Guerra *et al.*, 2007). Por essa razão, o tratamento das AREP não se limita a uma única operação, mas sim à aplicação de várias operações. Existem vários tipos de tecnologias para o tratamento destas águas, através de métodos físicos, químicos, biológicos, térmicos ou a combinação dos mesmos (Ahmadun *et al.*, 2009).

O tratamento deve ir de acordo com a legislação existente, só que nem sempre este facto garante a melhor resolução para o efluente (Cavaco, 2004). Os desafios para uma boa gestão têm crescido nos países produtores e para minimizar os impactes é necessário uma abordagem multidisciplinar, integrando o desempenho do subsolo, o *design* das instalações e a legislação de descarga ambiental (SPE, 2012).

Na gestão da água de produção há que considerar uma hierarquia de prevenção da poluição, em três níveis (Veil, 2007):

1. Aplicação de tecnologias que minimizem a produção de água.
2. Reutilização e reciclagem.
3. Eliminação, se nenhuma das opções anteriores for conseguida.

Arthur *et al.*, (2005) indicam outras opções para a gestão da água produção, para as indústrias de petróleo:

1. Injeção da água de produção na formação de extração do petróleo ou para uma outra formação.
2. Tratamento da água de produção para atender aos regulamentos de descarga para o ambiente.
3. Tratamento da água de produção com qualidade suficiente para satisfazer as necessidades das operações dos campos de petróleo e gás.
4. Tratamento da água de produção para obtenção da qualidade que exige a reutilização.

O tratamento e gestão da água de produção requerem custos elevados. Estes custos incluem o transporte da água à superfície, re-injetar por forma a eliminar e o transporte para os poços de injeção. Como estão envolvidos grandes volumes de água, por vezes o tratamento ocorre no local, para reduzir os custos do transporte. Esta opção minimiza o volume de resíduos e simultaneamente cria um produto de qualidade suficiente para aliviar as dependências de água locais (Guerra *et al.*, 2007).

Adicionalmente aos custos já referidos incluem-se também a construção das instalações e aquisição de equipamentos de tratamento e eliminação, as operações nas instalações, aditivos

químicos e a gestão dos resíduos e subprodutos resultantes do tratamento da água (Veil, 2009).

Os custos para o tratamento da água de produção variam amplamente entre as regiões, atendendo à flutuação dos preços de mercado do petróleo. Contudo, a preocupação principal dos produtores é otimizar a recuperação dos reservatórios, com o objetivo de prolongar a vida do campo e maximizar o retorno (SPE, 2012). MacLeod, citado por SPE (2012) estimou que os custos, nos EUA, para o tratamento se situam entre \$0,05 a \$0,30 por barril e no Mar do Norte entre \$0,19 a \$3,40. No **Quadro 7.1** encontram-se os custos associados ao ciclo da água de produção.

Quadro 7.1 - Custos médios do ciclo da água por barril (Schlumberger, 2000)

Operações	Despesas de capital e operação (\$/bbl)
<i>Lifting</i>	0,044
Separação	0,049
<i>De-oiling</i>	0,081
Filtração	0,073
Bombeamento	0,125
Injeção	0,03

Por forma a comparar e a escolher a tecnologia que mais se adequa às necessidades do tratamento, são avaliados alguns critérios. Através de uma pesquisa a várias empresas petrolíferas, Guerra *et al.*, (2007) indicam os seguintes critérios mais relevantes:

- Robustez – Traduz a capacidade do equipamento em resistir às condições adversas. Em outras palavras, se o equipamento apresenta elevada resistência mecânica ou se a falha de um componente individual não interfere no desempenho global da tecnologia.
- Fiabilidade – Significa a não propensão a falhas. A tecnologia impõe um período de tempo para produzir uma qualidade de água constante.
- Mobilidade - Facilidade com que o equipamento pode ser movido de um local para outro.
- Flexibilidade – Capacidade da tecnologia acomodar uma vasta gama de qualidade e quantidade da água, sem falha ou redução da qualidade do produto final.
- Modularidade – Relacionado com a capacidade de implementar um processo unitário num conjunto de tecnologias de tratamento. Mais ainda, a facilidade de alteração e manipulação do sistema, no que refere ao volume de água.

7.1.1 Mecanismos de detecção do aumento da produção de água

No decorrer dos custos do tratamento das águas de produção, o controlo da quantidade de água produzida é de grande interesse para os produtores de petróleo. A diminuição da produção de água conduz à uma otimização dos custos da produção de petróleo. As ferramentas de registo de produção (PLT) são executadas em poços já concluídos. Através destas ferramentas é possível recolher dados relativos à natureza, comportamento de fluidos

permeabilidade, pressão, caudal, em torno do furo ou durante a injeção (Hegement, 1997). De acordo com a Sondex (2006), os registos de um PLT permitem:

- Identificar as zonas produtoras e respetivos fluidos (petróleo, água, gás ou misturas).
- Detetar fugas, zonas de baixa pressão, zonas problemáticas, que exigem trabalho de reparação ou bloqueio zonas.
- Cálculo de caudais de óleo, gás e água a partir da zona produtora.
- Suporte no Perfil de injeção de fluidos.
- Registo da produção.

O último parâmetro é essencial para a gestão do reservatório. Isto porque, durante a vida do poço ocorrem problemas que conduzem à redução de produção de petróleo, para os poços antigos a informação que consta no PLT ajuda a corrigir esses problemas (Sondex, 2006). Em suma, as ferramentas PLT permitem analisar o desempenho, a dinâmica, a produtividade das diferentes zonas ou simplesmente para monitorizar.

Particularizando para as águas de produção, em situações de elevada produção de água, numa produção com diferentes camadas, a realização de um PLT permite detetar o local de onde vem a água. Com essa informação, procede-se ao desligamento da água (via química, mecânica ou *plug*). Na **Figura 7.1**, mostra-se a entrada de água para o poço através de camadas de elevada permeabilidade.

Após o desligamento da zona de água, a produção de petróleo aumenta a partir das zonas que permanecem abertas (Sondex, 2006). Consequentemente os danos ambientais e investimentos económicos reduzem.



Figura 7.1 – Perfuração em camadas de elevada permeabilidade (Sondex, 2006)

7.1.2 Mecanismos de bloqueio da produção de água

Para atender à primeira opção de gestão de Veil (2007) é necessário realizar mecanismos, que impeçam a água de entrar no poço de petróleo, por exemplo através de dispositivos de bloqueio mecânico (Veil *et al.*, 2004). A operação pode ser feita com *packers*: lâminas finas de borracha expansível, que são colocadas diretamente no tubo e posteriormente incham quando em contato com o fluido, água ou óleo (DOL, 2013). Outra alternativa é a realização de uma compressão de cimento (Veil *et al.*, 2004).

O uso de polímeros apresenta bons resultados para o controle da produção de água (Veil *et al.*, 2004). Os mesmos são injetados na zona produtora, próxima ao poço e a sua eficiência reside nas propriedades químicas: reduz a permeabilidade relativa à água, cria uma barreira impermeável e combina com os equipamentos expostos acima (Silva, 2000).

A escolha do polímero a ser utilizado depende do reservatório, dos fluidos e das características dos polímeros existentes. Os mais utilizados pertencem à família dos polissacarídeos e poliacrilamidas (Silva, 2000).

O impedimento da entrada de água de produção nos poços nem sempre representa uma opção prática ou viável, os operadores podem optar por reduzir o volume de água trazida à superfície. A elevação de água trazida para a superfície constitui uma despesa considerável para os operadores (NETL, 2013a).

A redução do volume processa-se por meio da separação óleo/água (*Downhole oil-water separation*). A tecnologia é instalada no fundo do poço e separa o óleo da água, onde a corrente de petróleo é trazida para a superfície, enquanto o fluxo rico em água é bombado diretamente para a formação, sem nunca ascender à superfície. Este mecanismo pode contribuir para a proteção ambiental (NETL, 2013a).

Existem dois métodos de separação, hidrociclones e separação por gravidade. Os separadores do tipo hidrociclone usam a força centrífuga para separar fluidos de diferentes densidades. Por outro lado, os separadores por gravidade, orientados verticalmente e com dois furos, permitem a entrada de petróleo para o poço formando assim uma camada, que se sobrepõe à camada de água. Comparando os métodos de separação, os separadores hidrociclone operam com maiores volumes de fluxo do que os separadores por gravidade, sendo significativamente mais caros (Veil *et al.*, 2004).

Na **Figura 7.2** mostra-se um sistema DOWS do tipo hidrociclone, onde do lado esquerdo se verifica uma boa cimentação, acompanhada de uma barreira geológica, estas condições minimizam a entrada de água no poço. Em oposição, o lado direito representa um aumento do volume da água de produção, causados por uma insuficiente cimentação e ausência de barreira geológica (NETL, 2013a).

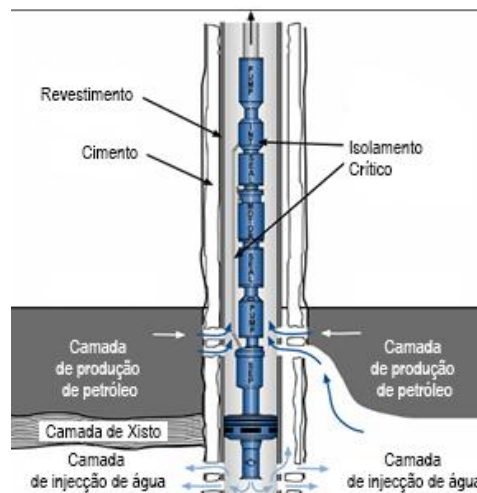


Figura 7.2 - Hidrociclone com sistema DOWS, num poço vertical e horizontal (NETL, 2013a)

7.1.3 Injeção da água

Como foi referido anteriormente, a injeção de água permite a recuperação de petróleo, tendo este processo outras utilizações como é o caso da injeção para eliminação. Grande parte das instalações de petróleo re-injeta as águas de produção como forma de eliminação. Em *onshore* estima-se que mais de 60% do volume total das águas de produção sofra o processo (Mondal *et al.*, 2008). Nos EUA, em praticamente todos os Estados com operações de produção de petróleo realizam a injeção de água de produção para os poços (NETL, 2013b).

A formação alvo para a eliminação deve ser geologicamente isolada de qualquer fonte de água potável subterrânea e de formações produtoras de hidrocarbonetos com quantidades comerciais (E&P, 1993; NETL, 2013b). Na operação de injeção deve-se considerar as características de permeabilidade, porosidade e espessura da formação geológica, para permitir que a água injetada entre na formação sob pressões mais baixas do que a pressão de fratura (NETL, 2013b). As áreas com falhas geológicas, fraturas verticais ou formações com proximidade a aquíferos são inadequadas para a injeção (E&P, 1993; NETL, 2013b).

Outras considerações incluem o volume de injeção necessário, que deve ser determinado por forma a indicar o número de poços a serem realizados e ligados ao sistema de injeção. O mesmo para o mecanismo de transporte, sistema de recolha e instalações necessárias. A injeção pode ser por meio à injeção *downhole* (E&P, 1993).

A água de produção pode ser injetada com o mínimo de tratamento (OGP, 2000). Porém é importante assegurar que o produto injetado é compatível com a formação alvo, através do tratamento para controlar os sólidos dissolvidos excessivos, corrosão e crescimento de micróbios. Assim evita-se o entupimento prematuro da formação ou a danificação dos equipamentos (NETL, 2013b).

7.2 Tratamento físico

O tratamento físico destina-se à separação água-óleo e para a remoção de outras partículas de dimensão significativa, que possam estar na água de produção. As operações típicas das forças físicas são: centrifugação, adsorção, filtração, sedimentação e outras tecnologias expostas a seguir.

7.2.1 Hidrociclone

Os hidrociclones são usados para separar sólidos de líquidos, com base na densidade dos materiais. Estes têm sido amplamente utilizados no tratamento de água produzida (NETL, 2013c).

Geralmente, os dispositivos têm uma secção cilíndrica e uma base cônica, sendo que o ângulo da secção cônica determina o desempenho e a capacidade de separação. Os dispositivos podem ser de metal, plástico ou de placas cerâmicas (AQWATEC, 2009).

Em termos de saídas, possui duas, uma na parte inferior, chamado *underflow*. A parte superior é para o transbordamento, para a fração menos densa do que o fluxo original (AQWATEC, 2009).

Os hidrociclones são capazes de remover entre 50% a 70% de óleo disperso (Knudsen *et al.*, 2004). Um hidrociclone do tipo multi-cone oferece maior eficiência na remoção de óleo e simultaneamente ocupa menor espaço, **Figura 7.3** (Arthur *et al.*, 2005).

Como pontos fortes, esta tecnologia opera com elevadas concentrações de petróleo e são facilmente acessíveis (Arthur *et al.*, 2005). Não necessita de produtos químicos, nem de pré-tratamento ou pós-tratamento (AQWATEC, 2009).

Os dispositivos têm uma vida útil longa, devido à inexistência de partes móveis. Por outro lado, podem sofrer abrasão durante o tratamento de águas com elevadas concentrações de partículas. O material sólido pode bloquear a entrada e pode ocorrer formação de incrustações necessitando de limpeza (Guerra *et al.*, 2011). Outro inconveniente é a dificuldade na remoção dos compostos sólidos concentrados que são produzidos (Arthur *et al.*, 2005)



Figura 7.3 - Hidrociclone múltiplo (Natco, citado por Arthur *et al.*, 2005)

7.2.2 Centrífuga

As centrífugas removem óleo e sólidos. Estas operam segundo o mesmo princípio físico dos hidrociclones (Arthur *et al.*, 2005). Como as forças de rotação são maiores do que nos hidrociclones, são capazes de remover gotas de óleo com diâmetros menores. Nas águas de produção, o eixo de rotação está posicionado verticalmente (NETL, 2013c).

As desvantagens desta tecnologia incluem o baixo rendimento e os altos custos de manutenção (Arthur *et al.*, 2005).

7.2.3 Separador API

Em poços cuja produção de água é reduzida, podem utilizar-se separadores trifásicos, ou o separador de API (Cavaco, 2004). Estes separadores realizam a separação por gravidade, de acordo com a Lei de Stokes. A separação pode ser água-óleo-gás ou água-óleo-sólidos. A maioria dos sólidos em suspensão depositam-se no fundo do separador. O óleo ascende ao topo do separador e o efluente irá ser a camada intermédia entre o óleo e os sólidos. Os equipamentos são de operação simples e necessitam de pouca manutenção. Contudo, estão limitados a pequenas quantidades de água (Cavaco, 2004).

7.2.4 Adsorção

Consiste num fenómeno interfacial, onde os compostos orgânicos e eventualmente inorgânicos da água de produção são adsorvidos a uma superfície sólida, ou o adsorvente. O processo é usado como uma forma de polimento e não como um tratamento primário ou secundário (NETL, 2013d). Um vez que, o adsorvente facilmente pode ficar sobrecarregado com as elevadas concentrações de compostos orgânicos, pelo que deve ser regenerado ou eliminado (Guerra *et al.*, 2011). Além da eficiente remoção de compostos orgânicos, o processo permite também a remoção de ferro, manganês, compostos BTEX, metais pesados e o óleo da água de produção (Guerra *et al.*, 2011).

A adsorção pode ser feita com recurso ao carvão ativado, argilas organofílicas, zeólitos ou resinas (Duraismy *et al.*, 2013). O carvão ativado é muito usual no tratamento de AR, visto que remove produtos químicos orgânicos. Tipicamente é empregue em grandes recipientes e por esse motivo não é muito usado em instalações *offshore* (NETL, 2013d). Este adsorvente permite a remoção de BTEX solúvel, podendo ser regenerado e reutilizado (Ahmadun *et al.*, 2009). No entanto, após a regeneração a capacidade de adsorção pode ser inferior à do carvão fresco.

Relativamente às argilas organofílicas, são fabricadas com a alteração de bentonites e aminas quaternárias. Estas misturas são eficazes para adsorver uma vasta gama de hidrocarbonetos, incluindo insolúveis livres, que se incluem nos hidrocarbonetos totais de petróleo (Ahmadun *et*

al., 2009). Além disso, as argilas conseguem adsorver quantidades superiores ao seu próprio peso de compostos orgânicos.

Comparando com o carvão ativado, estas são capazes de adsorver maior quantidade por unidade de volume (NETL, 2013d).

Os zeólitos são minerais essencialmente compostos por clinoptilolite. Devido à sua estrutura em gaiola, têm elevada afinidade para a adsorção, revelando ser eficientes na adsorção de compostos BTEX (NETL, 2013d; Duraisamy *et al.*, 2013)

Para o processo normal de adsorção, não são necessários produtos químicos. Estes apenas podem ser usados para regenerar os meios de comunicação, quando todos os sítios ativos se encontram ocupados. De modo a remover as partículas retidas, deve ser lavado periodicamente. Em termos de energia, geralmente não necessita visto ser alimentado pela gravidade (AQWATEC, 2009).

Relativamente a custos, estes podem ser elevados pela frequente substituição dos compostos adsorventes ou à sua regeneração (Guerra *et al.*, 2011).

De acordo com Hansen *et al.*, (1994), o desempenho dos adsorventes é afetado pelos seguintes fatores:

- Temperatura e pH
- Óleo em suspensão
- Baixa concentração de metais pesados e complexo orgânico –metal
- Contaminantes orgânicos dissolvidos (produtos químicos)
- Alta salinidade

7.2.5 Filtração

A filtração é amplamente usada para a água de produção. Os meios filtrantes podem ser de areia, antracite ou casca de noz. Este último é eficaz na remoção de óleo e gorduras (Arthur *et al.*, 2005).

Para além de óleo, a filtração é capaz de remover COT, tendo uma eficiência de 90% na remoção de gordura. Para maior remoção pode empregar-se coagulante a montante do filtro (Guerra *et al.*, 2011).

O carvão ativado granulado (CAG) também pode ser usado e permite remover os seguintes contaminantes da água produzida: mercúrio, cádmio, a matéria orgânica natural, compostos BTEX, produtos químicos sintéticos e os compostos radioativos. Estes filtros necessitam de controlo para evitar o crescimento biológico, através de lavagens frequentes (Guerra *et al.*, 2011).

Adewumi *et al.*, (1992) concluiu que os filtros de areia são eficazes na remoção de metais, nomeadamente o ferro, apresentando uma remoção superior a 90%. Para o sucesso da operação, aplicou um pré-tratamento à filtração, que consistiu no seguinte:

- Ajuste de pH: para iniciar a reação de oxidação.
- Unidade de arejamento: para aumentar a concentração de oxigênio.

- Unidade de separação de sólidos: tempo de retenção suficiente para sedimentarem sólidos precipitados.
- Filtração de Areia: remoção de sólidos finos que não sedimentam.

O desempenho dos filtros não é afetado por iões dissolvidos, ou seja, pela elevada salinidade. A exigência de energia é muito baixa, sendo apenas para a lavagem do filtro, o mesmo sucede com as bombas. Quanto aos produtos químicos, a sua adição é consequência da regeneração dos meios filtrantes (Guerra *et al.*, 2011).

7.2.6 Flotação

A água de produção contém partículas e gotículas de óleo, que por vezes a separação por sedimentação é impossível, pelo que, são removidas por flotação. O funcionamento passa por injetar ar na água, as partículas em suspensão e gotículas de óleo ligam-se às bolhas de ar, ascendendo à superfície. Posteriormente forma-se uma espuma à superfície (Guerra *et al.*, 2011).

A flotação pode efetuar-se por gás dissolvido ou gás induzido. As duas tecnologias diferem do método utilizado para produzir as bolhas de gás e pelo tamanho das bolhas (NETL, 2013e). Relativamente à primeira opção, o gás é libertado para a água a tratar por meio de uma câmara em vácuo ou com a criação de queda rápida de pressão (Iggunnu *et al.*, 2012). A flotação por gás induzido cria bolhas de gás finas através de meios mecânicos, hidráulicos ou sistemas de aspersão (Arthur *et al.*, 2005). O gás normalmente utilizado é o azoto. Em alternativa pode recorrer-se a outro gás desde que inerte (Guerra *et al.*, 2011).

As unidades de flotação por gás dissolvido criam bolhas de gás cuja dimensão é inferior à flotação por gás induzido. No entanto, exigem mais espaço, manutenção e operação, pelo que as unidades por gás induzido são preferidas para plataformas *offshore*, dado que o espaço é algo limitado (Broussard, 2003).

A eficiência do processo depende da densidade dos contaminantes a serem removidos, da temperatura e do tamanho das gotas de óleo. O processo funciona melhor a temperaturas baixas e para gotas de óleo com tamanho superior a 25 µm (Arthur *et al.*, 2005). Verifica-se também, grande tolerância para águas com elevada concentração de COT (Guerra *et al.*, 2011).

Para melhorar o processo pode introduzir-se coagulante como um tratamento prévio. A eliminação de resíduos prende-se às lamas resultantes da flotação (Guerra *et al.*, 2011).

A flotação é adequada para a remoção de óleo, matéria orgânica natural e compostos orgânicos (Iggunnu *et al.*, 2012). As bolhas de menores dimensões são mais eficazes na separação água-óleo, o que resulta num baixo volume de espuma (Arthur *et al.*, 2005).

7.2.7 Evaporação

A evaporação ocorre em lagoas artificiais e requer muito espaço físico de modo a ser eficaz a ação da radiação solar. Consequentemente, a tecnologia é favorável em climas quentes e secos devido ao potencial de evaporação (Igunnu *et al.*, 2012). Em algumas situações, a evaporação é a única solução para águas com elevada salinidade (> 50000 mg/L STD) (Nexus Group, 2013).

Para Heins *et al.*, (2005), a evaporação é uma forma de tratamento eficaz devido aos seguintes fatores:

1. Elimina tratamentos físicos e químicos, deste modo nenhuma lama química é produzida. Os custos com os resíduos são reduzidos.
2. Requer menos materiais de manutenção e mão-de-obra.
3. Reduz a quantidade equipamentos para o tratamento da água produzida.

A tecnologia é económica e pode ser utilizada para o tratamento da água de produção no local. Com o objetivo de evitar problemas com aves aquáticas, as lagoas deverão ser cobertas (Igunnu *et al.*, 2012).

Os custos do tratamento dependem do local onde se vai aplicar, em termos médios variam entre \$1,50/bbl a \$1,87/bbl (AQWATEC, 2009).

O objetivo do tratamento é recuperar a água e neste processo grande parte da água é evaporada para o ambiente, o que constitui uma desvantagem quando se pretende reutilizar.

7.2.8 C-Tour

C-TOUR é uma tecnologia patenteada que utiliza um condensado de hidrocarbonetos leves para a extração de hidrocarbonetos dissolvidos na água de produção, especialmente os perigosos (Prosep, 2006), **Figura 7.4**. Devido à sua composição, o condensado tem elevada afinidade com os hidrocarbonetos da água (Ahmadun *et al.*, 2009; OGP, 2002).

De acordo com Ahmadun *et al.*, (2009), o processo inclui os seguintes passos:

- Injeção e mistura do fluxo de condensado na água de produção
- Tempo de contato entre o condensado e a água
- Separação do óleo que sofreu coalescência e condensado da água de produção
- Reciclagem dos materiais anteriores para a produção de fluxo original
- Remoção do condensado contaminado da água

As vantagens desta tecnologia residem no facto de ser económico na remoção de óleo disperso e dissolvido, para grandes volumes de água de produção (Prosep, 2006). O óleo disperso é removido em cerca de 95%, incluindo PAHs e BTEX (OGP, 2002). Acrescentando-se o facto de ser um aprimoramento dos hidrociclones.

Para o processo ocorrer, a água de produção deve estar a uma pressão superior a 10 bar e para tal é necessário um equipamento de recirculação de alta pressão (OGP, 2002).

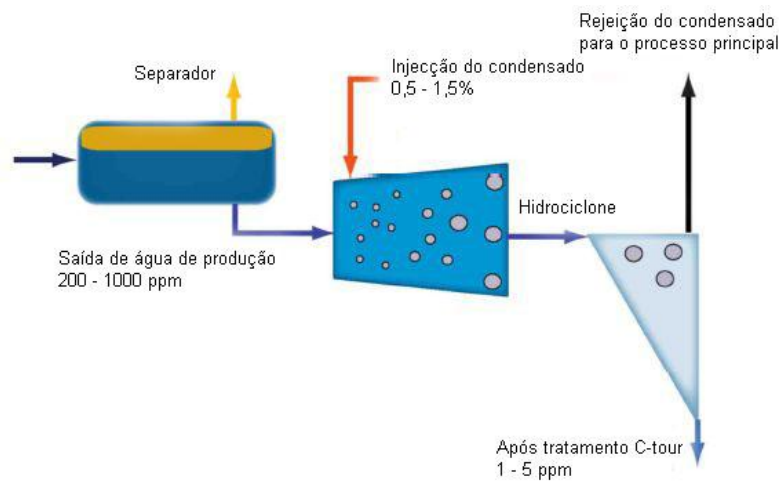


Figura 7.4 – Esquema da operação C-TOUR (Prosep, 2006)

No **Quadro 7.2** mostra-se uma comparação entre as diversas tecnologias físicas.

Quadro 7.2 - Comparação das tecnologias físicas I (AQWATEC, 2009; Guerra *et al.*, 2011; Iggunu *et al.*, 2012)

	Hidrociclone	Centrífuga	Separador Api	Adsorção	Filtração	Flotação	Evaporação
Qualidade da água de produção	Indicado para todos tipos de água de produção - 50 a 70% de remoção de óleo	Indicado para remoção de pequenas partículas de óleo e de sólidos	Indicado para todos tipos de água de produção	- Aplicável a todos os tipos de águas de produção - Remoção >80% de metais pesados	- Aplicável a todos os tipos de águas de produção - Remoção >90% de óleos e gorduras	- 93% de remoção de óleo e H ₂ S. - 75% de CQO	- Aplicável a qualquer tipo de água, inclusive gama altas de STD
Remoção contaminantes	Separação água-óleo, remoção de partículas	Separação água-óleo, remoção de partículas	Separação água-óleo, remoção de partículas	COT, BTEX, ferro, magnésio, metais pesados, óleo e gorduras	COT, BTEX, ferro, magnésio, metais pesados, óleo e gorduras	Remoção de COT, óleo, graxa, partículas e sulfureto de hidrogénio	STD
Tamanho mínimo da partícula a remover (µm)	5–15	2	150	5	5	5-25	
Pré e Pós tratamento	Tecnologias que fazem parte de uma linha de tratamento. Posteriormente tem de se remover os outros contaminantes			Técnica usada como polimento		Coagulação como pré-tratamento	Nenhum
Químicos	Não	Não	Não	Para a regeneração do adsorvente	Ocasionalmente coagulante	Ocasionalmente coagulante	Não
Consumo de energia	Apenas para bombear a água para o hidrociclone	Elevado	Elevado	Mínimo	Mínimo	Mínimo	Apenas para bombear a água para o interior da lagoa
Operação e manutenção	-Fácil de operar - Reduzida manutenção	- Fácil de operar - Reduzida manutenção	- Fácil de operar - Reduzida manutenção	- Fácil de operar - Pouca manutenção	- Fácil de operar - Pouca manutenção	- Fácil de operar - Manutenção regular	Mínima
Vida útil	Longa			Depende do adsorvente e da qualidade da água	Depende do meio filtrante e da qualidade da água		Depende do desenvolvimento do projeto de extração
Gestão de resíduos				Resíduos da regeneração dos meios adsorventes	Resíduos da regeneração dos meios filtrantes	Formação de lamas	Formação de concentrado
Vantagens	- Processo compacto - Robusto - Eficiente	- Eficiente na remoção de pequenas partículas	- Processo robusto	- Compacto - Eficiente	- Robusto - Barato - Reduzido consumo de energia	- Não necessita de pós-tratamento	- Muito económico - Não requer energia ou químicos
Desvantagens	-Elevado custo de manutenção		- Elevado custo de manutenção - Elevado consumo de energia	- Elevado tempo de retenção	- Elevado tempo de retenção	- Não é recomendado para águas com temperaturas elevadas	Volume perdido de água evaporada

7.2.9 Tratamento por membrana

Uma membrana consiste num material semipermeável, que atua como uma barreira seletiva para as soluções a tratar, permitindo a passagem de alguns contaminantes da solução e a retenção de outros. Para se efetuar a separação é necessário uma força motriz, a atuar sobre a membrana (Macedo, 2009).

Em termos de morfologia as membranas podem ser densas ou porosas (Freeman *et al.*, 1999) e quanto às configurações podem ser do tipo tubular ou plano.

No que concerne à separação, as membranas podem separar os compostos de forma clássica (*dead end filtration*) ou em fluxo cruzado (*cross flow filtration*), conforme se mostra na **Figura 7.5**.

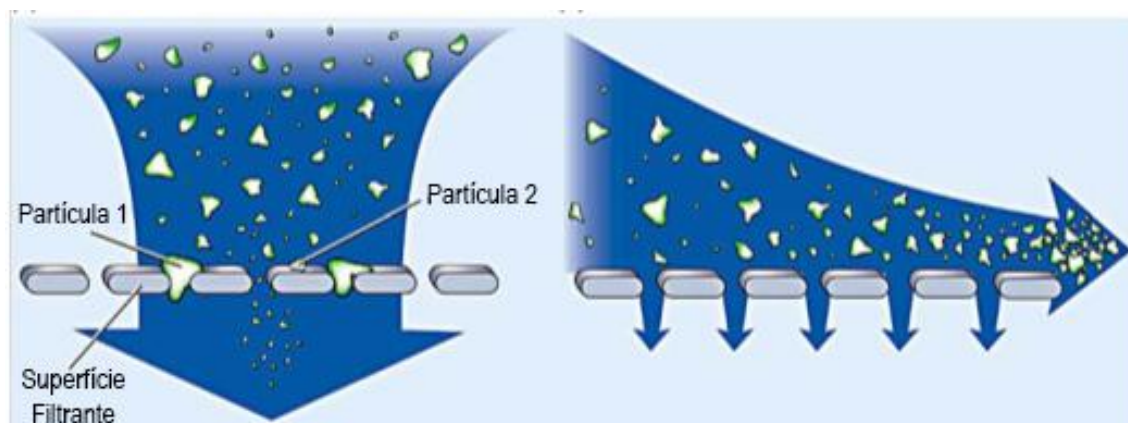


Figura 7.5 - Operação *dead end flow* e *cross flow* (Brainerd, 2001)

A separação física por meio de membranas tornou-se numa tecnologia promissora para o tratamento da água de produção. O tratamento permite alcançar resultados que atendem à regulamentação (Ahmadun *et al.*, 2009; Duraisamy *et al.*, 2013). A tecnologia tem ganho popularidade devido às suas vantagens (Duraisamy *et al.*, 2013):

- Redução das lamas
- Alta qualidade do permeado
- Reduzido espaço
- Facilidade de operação
- Reduzidos produtos químicos
- Possibilidade de reciclagem de fluxos de resíduos
- Elevada automaticidade
- Moderados custos de capital
- Flexível a outras formas de tratamento
- Baixo consumo de energia

- Separação contínua

Um dos inconvenientes da utilização dos processos de membrana envolve a formação de incrustações (Guerra *et al.*, 2011). Uma maior taxa do fluxo a atravessar a membrana pode evitar a acumulação de incrustações (Arthur *et al.*, 2005).

Os quatro principais tipos de separação por membrana incluem a microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e osmose inversa, **Quadro 7.3**. A MF e UF podem ser usadas como tecnologias independentes para o tratamento de efluentes industriais. O mesmo não acontece com a osmose inversa e NF - estas tecnologias são geralmente usadas para a dessalinização (Igunnu *et al.*, 2012).

Segundo Guerra *et al.*, (2011), o desempenho do tratamento por membrana é afetado pelos seguintes fatores:

- Características da água bruta
- Pressão
- Temperatura
- Processo e manutenção

Quadro 7.3 - Caraterísticas dos processos de membrana (Arthur *et al.*, 2005; Igunnu *et al.*, 2012)

Parâmetro	Microfiltração	Ultrafiltração	Nanofiltração	Osmose Inversa
Tamanho do poro (µm)	0,01-3	0,001-0,01	0,0001-0,001	<0,0001
Tipos de materiais removidos	Argilas, bactérias, vírus, sólidos suspensos	Proteínas, vírus, partículas coloidais, compostos orgânicos	Dureza, sulfatos, iões dissolvidos, CBO, CQO	Sais dissolvidos, metais, CBO, CQO

7.2.9.1 Microfiltração e Ultrafiltração

A microfiltração permite a remoção de argilas, ácidos húmicos, vírus e também a redução da turvação e de sólidos suspensos. A operação pode ser em *cross flow* ou *dead end filtration*, (Guerra *et al.*, 2011). A ultrafiltração é usada para remover vírus, cor, odor, e alguma matéria orgânica natural coloidal (Guerra *et al.*, 2011).

A ultrafiltração opera a pressões superiores a 10 bar, enquanto a microfiltração opera a valores inferiores a 3 bar. Por essa razão, a separação por ultrafiltração revela ser melhor do que por microfiltração (Cavaco, 2004).

Na remoção de óleo da água de produção, a ultrafiltração é mais eficaz em comparação com os métodos tradicionais de separação. E em relação a MF, a ultrafiltração é mais eficiente para a remoção de hidrocarbonetos, sólidos em suspensão e constituintes dissolvidos da água de produção (He *et al.*, 2008).

A operação opera a taxas de fluxo que variam entre os 20-100 litros por dia. As membranas são lavadas em contracorrente para proteção de cargas de partículas. Os agentes de limpeza

típicos são o hipoclorito de sódio, ácido cítrico, soda cáustica, e detergentes (Guerra *et al.*, 2011)

As duas tecnologias podem ser etapas de pré-tratamento para a dessalinização por osmose inversa, nanofiltração ou eletrodialise (Guerra *et al.*, 2011).

7.2.9.2 Membranas poliméricas e cerâmicas

A microfiltração e ultrafiltração podem ser realizadas por meio de membranas poliméricas ou cerâmicas.

As membranas poliméricas são feitas de poliacrilonitrila (PAN) e de polivinilideno (PVDF). Estas membranas permitem a remoção de cerca de 10% de CQO e cerca de 95% de hidrocarbonetos, consoante a qualidade da água de alimentação (Guerra *et al.*, 2011). Por outro lado, são incapazes de separar compostos com baixo peso molecular ou baixa volatilidade e são inviáveis a temperaturas superiores 50°C (Duraismy *et al.*, 2013).

O mercado das membranas poliméricas é diversificado, com muitos vendedores e fornecedores, o que faz com que estas sejam relativamente baratas (Guerra *et al.*, 2011). Os requisitos de energia são baixos e apresentam uma vida útil de cerca de 7 anos (Duraismy *et al.*, 2013).

As membranas cerâmicas são feitas a partir de óxidos, nitretos ou carbonetos de metais (alumínio, titânio ou zircónio). Este tipo de membrana apresenta melhores capacidades do que as poliméricas, no que diz respeito a resistência, estabilidade química e térmica, e robustez. Estas características tornam as membranas cerâmicas mais competitivas quando comparadas com as poliméricas. Além deste aspecto, são tolerantes ao elevado teor de óleo, incrustações e agentes fortes de limpeza (Bader, 2007). As exigências de energia para as membranas cerâmicas são mais baixas do que para membranas poliméricas (AQWATEC, 2009).

As membranas cerâmicas são usadas para o tratamento da água de produção em grande escala (AQWATEC, 2009). As membranas são capazes de remover partículas, matéria orgânica, óxidos metálicos e óleo. A remoção de iões dissolvidos é conseguida por um pré-tratamento com coagulação, por forma a melhorar a eficiência de remoção (Guerra *et al.*, 2011).

Em termos de operação as membranas cerâmicas funcionam em *dead end filtration* ou *cross flow* (Igunnu *et al.*, 2012). As taxas de fluxo são superiores às das membranas poliméricas (Guerra *et al.*, 2011).

As membranas cerâmicas apresentam desvantagens pela necessidade de vedação devido à expansão térmica da membrana e a sua fragilidade implica um manuseamento cuidadoso (Duraismy *et al.*, 2013). O custo de investimento inicial é elevado (Guerra *et al.*, 2011).

7.2.9.3 Membranas de zeólito

A aplicação sustentável dos processos de membrana na água de produção apresenta alguns obstáculos como a degradação do fluxo, a incerteza da vida útil da membrana, a taxa do fluxo e a variação da composição da água de produção. Por essa razão, têm sido realizadas pesquisas com o propósito de encontrar diferentes materiais para a construção das membranas (Ahmadun *et al.*, 2009).

As membranas de zeólito são constituídas por um filme fino do composto de zeolite, suportado por um meio poroso. Estas são usadas em estrutura mista, devido à fragilidade, com compostos de cerâmica, alumina porosa, metais e vidros (Duraismy *et al.*, 2013). As membranas permitem a remoção de compostos orgânicos e a separação de íões como Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} (Duraismy *et al.*, 2013; Ahmadun *et al.*, 2009).

Semelhante às membranas cerâmicas, as membranas de zeólito são quimicamente estáveis e mecanicamente resistentes, todavia são mais baratas. Estas podem ser usadas em ambientes com elevadas pressões e temperaturas (Ahmadun *et al.*, 2009).

7.2.9.4 Nanofiltração e osmose inversa

As tecnologias de nanofiltração e osmose inversa são utilizadas para a remoção de sal, da água de produção (Guerra *et al.*, 2011). Ambas utilizam a pressão hidráulica para forçar a água a atravessar a membrana semipermeável (Watson *et al.*, 2003).

A nanofiltração é uma tecnologia robusta para amaciamento da água e remoção de metais, estando projetada para remover contaminantes tão pequenos quanto $0,001 \mu\text{m}$. Na osmose inversa, a água flui de uma concentração elevada de sais, para uma de menor concentração, atingindo assim o equilíbrio (Arthur *et al.*, 2005). Para tal, não é necessário aquecimento ou mudança de fase, apenas a energia de pressurização (Watson *et al.*, 2003).

No que diz respeito à separação, a nanofiltração realiza-se com menos energia do que a osmose inversa. Mas em termos de manutenção, robustez, confiabilidade, flexibilidade, mobilidade as tecnologias são equivalentes (AQWATEC, 2009).

Relativamente à osmose inversa, os custos de investimento dependem dos materiais de construção e da localização. Os custos de operação estão relacionados com o preço da energia. Estes sistemas têm uma vida útil de cerca de 3-7 anos (Igunnu *et al.*, 2012).

Um problema comum à separação por membrana é a tendência para formação de incrustações, o que sucede com estas tecnologias. Os fenómenos de incrustação biológica podem encarecer o tratamento e reduzir a eficiência de tratamento da água de produção (Mondal *et al.*, 2008). De modo a reverter esta tendência, Sagle *et al.*, (2009) têm vindo a

desenvolver revestimentos resistentes a incrustações para as membranas de osmose inversa, permitindo minimizar a contaminação da água de produção.

Estudos revelam que a NF permite atingir as normas de descarga de CQO, mas no geral os resultados apresentam uma melhoria mínima da qualidade da água de produção, em contraste com a eficácia do tratamento por osmose inversa (Çakmakce *et al.*, 2007; Mondal *et al.*, 2008).

7.2.9.5 Osmose avançada

A osmose avançada utiliza a água a tratar como corrente do processo. A água difunde espontaneamente para uma solução mais concentrada e com elevada pressão osmótica (Guerra *et al.*, 2011). A solução em questão, projetada, é constituída geralmente por NaCl, ou também por NH_4HCO_3 , sacarose e MgCl_2 , **Figura 7.6** (AQWATEC, 2009).

Os componentes que conferem elevada pressão osmótica à água de alimentação devem ser removidos antes do processo para reduzir os custos de tratamento (Guerra *et al.*, 2011). A osmose avançada recorre a membranas de fibra ótica, densas e não porosas, que adotam a configuração plana ou espiral. Estas são adequadas para salinidades compreendidas entre 500-35000 mg/L (STD) e são capazes de remover todas as partículas e quase todos os constituintes dissolvidos (AQWATEC, 2009).

Os atributos referidos permitem que a osmose avançada alcance elevada qualidade do produto final e exija baixos requisitos de energia e de produtos químicos (AQWATEC, 2009). Um benefício adicional é a operação ocorrer espontaneamente, sem necessidade de pressão hidráulica, como na NF e Osmose inversa. A pressão hidráulica está associada aos fenómenos de incrustações (Guerra *et al.*, 2011).

O processo de osmose avançada ainda não foi testado para operações em grande escala com águas de produção. Sabe-se que é eficaz para as residuais e industriais. O Departamento de Energia dos EUA financiou um projeto que emprega este método de tratamento. Os testes preliminares foram realizados em 2009 (NETL, 2013f).

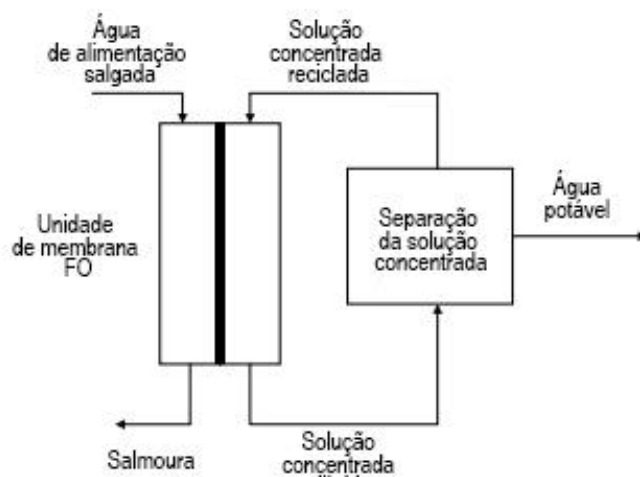


Figura 7.6 - Esquema do processo de osmose avançada (AQWATEC, 2009)

7.2.9.6 Membranas vibrantes: VSEP

A tecnologia patenteada de membranas vibrantes foi desenvolvida pela New Logic Internacional, Califórnia (AQWATEC, 2009). A sua aplicação permite tratar águas com elevada salinidade, teor de sólidos e materiais orgânicos (Nexus Group, 2013).

O sistema VSEP emprega uma vibração torcional à superfície da membrana, o que cria alta energia de corte próximo dos poros. Como resultado os colóides e partículas não bloqueiam os poros e são removidos (Cavaco, 2004). A vibração é conseguida por uma série de discos, que giram numa direção e em seguida a direção inverte, com uma frequência de 50 a 60 vezes por segundo, **Figura 7.7** (Nexus Group, 2013).

A oscilação permite a redução de incrustações pois, com o movimento, são deslocadas para o exterior da membrana, o que constitui uma melhoria no uso das membranas e permite maior eficiência (Nexus Group, 2013; Cavaco, 2004). O processo não necessita de pré-tratamento (Nexus Group, 2013).

O cisalhamento junto dos poros expõe a membrana para o rendimento máximo, para um fluxo que é tipicamente entre 3 e 10 vezes superior ao fluxo convencional das membranas. O consumo de energia é reduzido.

A utilização para águas de produção está limitada pelo facto de apresentar elevados custos e necessidades de energia (Nexus Group, 2013). A tecnologia já foi testada para águas de produção *onshore* e *offshore* (AQWATEC, 2009).

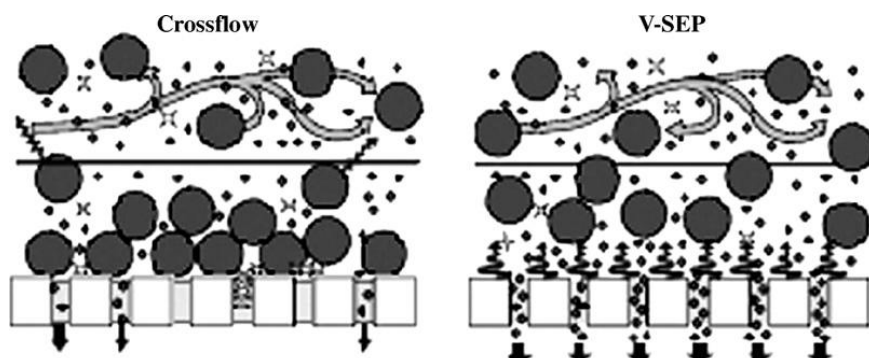


Figura 7.7 - Comparação entre a separação *cross flow* e separação VSEP (NewLogic Research, Inc)

7.2.9.7 Eletrodiálise e Eletrodiálise reversa (ED/EDR)

A eletrodiálise e a eletrodiálise reversa são processos já muito estudados, de dessalinização que envolvem a separação de íons dissolvidos por troca iônica (Igunnu *et al.*, 2012).

A eletrodiálise é um processo movido por eletricidade onde membranas semipermeáveis, catiónicas e aniônicas, são dispostas alternadamente entre um par de elétrodos, estando espaçadas. A corrente elétrica passa pela água e os sais dissolvidos, na forma de íons, migram para o eletrodo de carga oposta (Guerra *et al.*, 2011). Se a membrana é carregada positivamente, apenas são permitidos aniões. Da mesma forma, as membranas carregadas negativamente permitem apenas catiões, **Figura 7.8**. Geralmente as membranas catiónicas têm maior durabilidade do que as membranas de aniônicas (Watson *et al.*, 2003).

As membranas do processo são impermeáveis e operam a pressões muito baixas (Guerra *et al.*, 2011). As membranas dos catiões são de poliestireno, enquanto as aniônicas são de aminas quaternárias.

Os espaçadores têm $10^{-3}m$ de espessura e são concebidos para misturas turbulentas e permitem que a água de alimentação flua ao longo da membrana, sendo colocados entre cada par de membranas (Arthur *et al.*, 2005).

A eletrodiálise reversa opera segundo o mesmo princípio geral da eletrodiálise. É implementada com a inversão dos elétrodos periodicamente, de modo a otimizar o processo (AQWATEC, 2009). A mudança é feita 3-4 vezes por hora de forma a melhorar a tolerância da tecnologia para águas de alimentação turvas e impede a acumulação de escamas, biofilme e outras incrustações sobre a superfície da membrana (Watson *et al.*, 2003; Igunnu *et al.*, 2012).

A eficiência de transferência de íons é determinada pela densidade da corrente e o tempo de residência das soluções dentro de células da membrana. Os processos são indicados para concentrações até 8000 mg/L de STD (AQWATEC, 2009). A energia necessária para o tratamento da ED está relacionada com os STD da água - quanto maior os STD, maior será a necessidade de energia (Igunnu *et al.*, 2012). A temperatura também afeta o consumo de

energia - uma água de alimentação quente diminui a resistência e, por conseguinte, reduz o consumo de energia (AQWATEC, 2009).

A economia do processo é influenciada pela vida da membrana, que normalmente é de 4-5 anos (AQWATEC, 2009). A vida do eletrodo é de 2-3 anos (Watson *et al.*, 2003). O processo exige pós-tratamento, que consiste em ajustar o pH e remover gases, como o sulfureto de hidrogênio (Arthur *et al.*, 2005).

As tecnologias ED/EDR só foram testadas em laboratório para o tratamento da água de produção. Os resultados indicam que são excelentes tecnologias de tratamento, mas para baixas concentrações de salinidade (Sirivedhin *et al.*, 2004).

As suas limitações estão relacionadas com os custos elevados de energia e fenómenos de incrustação.

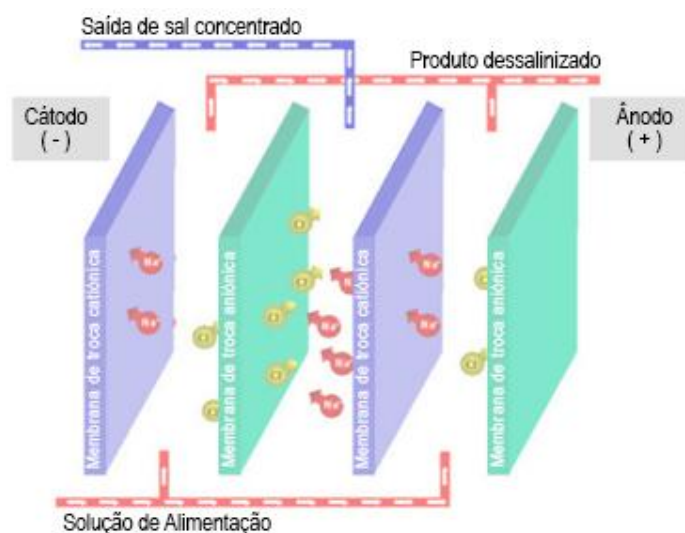


Figura 7.8 - Esquema do processo EDR (Electrosynthesis Company Inc, citado por Arthur *et al.*, 2005)

No **Quadro 7.4** são apresentadas as vantagens e desvantagens da aplicação dos sistemas de membrana.

Quadro 7.4 - Comparação das tecnologias físicas II (AQWATEC, 2009; Arthur *et al.*, 2005, Guerra *et al.*, 2011; Igunnu *et al.*, 2012)

	MF	UF	MF/UF poliméricas	MF/UF cerâmicas	NF	Osmose Inversa	Osmose avançada	VSEP	ED/EDR
Qualidade da água de produção			Indicado para altas concentrações de STD	Aplicável a todos tipos de águas de produção	Aplicável para águas com eletrólitos bivalentes, metais polivalentes e entre 500 a 25000 mg/L de STD		Indicado para águas com concentrações entre 500 a 35000 mg/L de STD, eletrólitos monovalentes e bivalentes, metais	Aplicável a águas com STD < 30000 mg/L e de composição química variada	Aplicável a todos tipos de águas de produção < 800 mg/L de STD
Remoção contaminantes			Sólidos suspensos, carbono orgânico não dissolvido. Remoção de 10% CQO		> 99% de remoção de iões bivalente e metais > 90% de remoção de sais monovalentes		> 90% STD	Semelhante às outras tecnologias	Baixa remoção de substâncias não carregadas, tais como produtos orgânicos, sílica, boro, e microrganismos
Pré e Pós tratamento			Pré-tratamento com filtração ou coagulação. O pós-tratamento depende da qualidade final, dessalinização ou polimento		Pré-tratamento semelhante atenção a compostos orgânicos hidrofóbicos e sais moderadamente solúveis. Pós-tratamento remineralização	Pré-tratamento semelhante às restantes tecnologia. Pós-tratamento remineralização e estabilização de pH	Filtração a montante do processo e remineralização a jusante	Sedimentação ou filtração. Posteriormente remineralização da água	Filtração, ajuste de pH e inibidor de incrustações a montante do processo Remineralização e desinfecção a jusante

	MF	UF	MF/UF poliméricas	MF/UF cerâmicas	NF	Osmose Inversa	Osmose avançada	VSEP	ED/EDR
Químicos			Para a pré-coagulação com doses de 1 a 5 mg/L de: cloreto de ferro, cloreto de polialumínio e o sulfato de alumínio. Na lavagem e limpeza do cartucho; ácido, bases, surfactantes e oxidantes		- Inibidores de incrustações - Lavagem da membrana NaOH, H ₂ O ₂ , Na ₂ SO ₄ , HCl ou Na ₄ EDTA	-Inibidores de incrustações - Lavagem da membrana com NaOH, H ₂ O ₂ , Na ₂ SO ₄ , H ₃ PO ₄ , HCl, ou Na ₄ EDTA	Inibidores de incrustações. Lavagem da membrana com NaOH, Na ₄ EDTA ou HCl	Apenas para a limpeza da membrana	Inibidores de incrustações. Produtos para limpeza e controlo do processo ácido, desinfetante, EDTA
Consumo de energia					Aproximadamente 0,08 kWh / bbl	0,02-0,13 kWh/bbl	Baixo	Baixo	
Operação e manutenção			Monitorização da integridade da membrana	- Lavagens periódicas - Limpeza química de 3 em 3 meses, dependendo a qualidade da água de alimentação	- Monitorização e controlo do pH, pressão e caudal. - Possibilidade de operar em sistema automático - Mão-de-obra qualificada para manutenção		- Monitorização da integridade da membrana -Mão de obra qualificada para manutenção	- Manutenção e controlo rigoroso -Mão de obra qualificada -Robustez a testar	Monitorizaçã o e controlo de voltagem, corrente, ph, STD, caudal, integridade da membrana - Mão-de-obra qualificada
Vida útil			7 Anos	10 Anos	3-7 Anos		3-7 Anos	Não reportado	4-5 Anos
Gestão de resíduos			Resíduos das lavagens e limpezas periódicas		Formação de concentrado		Formação mínima de concentrado	Formação de concentrado	Formação de concentrado
Vantagens	Elevada recuperação de água doce	Eficiente na remoção de vírus e compostos orgânicos	Qualidade do efluente final	- Qualidade do efluente final - Durabilidade da membrana - Maior tolerância a incrustações e agentes químicos	-Compacto - Elevada tolerância a pH - Em modo automático exige menos trabalhadores qualificados		- Processo flexível -Resistente - Opera em modo semi-contínuo	Processo flexível	- Não requer infra-estruturas especiais - Suporta condições adversas - Eficient
Desvantagens	-Elevada necessidade de energia -Menor eficiência para sais bivalentes, monovalentes e vírus	-Elevada necessidade de energia - Formação de incrustações, - Baixa eficiência para sais	- Limpeza periódica da membrana - Eliminação dos resíduos retidos na membrana	- Formação de incrustação irreversível devido a quantidade significativa de ferro -Limpeza periódica - Eliminação dos resíduos retidos na membrana - Fragilidade da membrana	- Sensível a constituintes orgânicos e inorgânicos - Colapso das membranas a temperaturas superiores a 45°C - Exige vários ciclos de retrolavagem		Sensível à variação de pH	Elevado custo capital	-Pouco testado Mão-de-obra qualificada e manutenção periódicas

7.3 Tratamento biológico

A água de produção pode ser tratada por microrganismos aeróbios ou anaeróbios (Ahmadun *et al.*, 2009).

As lamas ativadas são comuns para o tratamento de águas residuais. Para remoção de STD necessitam de um tempo de retenção de 20 dias.

Freire *et al.*, (2001) estudaram a aplicação de lamas aclimatadas em SBR e detetaram uma remoção de CQO na ordem dos 30% a 50%.

Um estudo com biodiscos e bactérias de lamas residuais permitiu a remoção de 94% de CBO e 74% de óleo (Palmer *et al.*, 1981). O microrganismo *Bacillus sp* tem uma eficiência de 90% na remoção de CQO (Zhao *et al.*, 2006).

Zhao *et al.*, (2006) testaram os microrganismos comerciais, B350M e B350, em bioreatores arejados. Os resultados mostraram um tempo de retenção hidráulico de 4 horas e uma redução de 78% de COT e 94% de óleo para B350. Os microrganismos B350M obtiveram valores ligeiramente mais baixos, 64% e 86%, respetivamente.

Os sistemas MBR apresentam vantagens em relação aos processos biológicos convencionais, visto que a unidade de tratamento é reduzida bem como a produção de lamas. Os mesmos são eficientes na remoção de sólidos e a operação é flexível (Visvanathan *et al.*, 2000). Wiszniowski *et al.*, (2011), a partir de um efluente sintético, comprovaram a redução de 93% de CQO, 99% de CBO e 96% de COT. A remoção de compostos orgânicos foi quase completa, incluindo PAH's e azoto amoniacal. Scholz *et al.*, (1999) alcançaram resultados semelhantes no seu estudo, o que corrobora a eficiência da aplicação dos MBR.

Os metais pesados são difíceis de biodegradar na totalidade. Quando provenientes da extração do petróleo apresentam-se no estado solúvel, o que confere mobilidade no meio natural. Por forma a reduzir a mobilidade dos metais pesados, e consequentemente danos, os mesmos são transformados em compostos insolúveis, que são formas mais estáveis (Pérez *et al.*, 2010). Em alternativa, os metais podem ser precipitados, a vantagem de provocar a precipitação de sulfuretos de metal inclui a produção de volumes reduzidos de lamas e com menor solubilidade. Além disso, alguns metais podem ser recuperados a partir das lamas (Gadd, 2004)

Pérez *et al.*, (2010) realizaram um sistema integrado com a bioprecipitação de metais e a biodegradação do petróleo em bioreatores. Este tipo de tratamento integrado pode ser vantajoso em termos operacionais, económicos e de eficiência.

A biodegradação recorreu a bactéria aeróbia gram-negativa *Pseudomonas aeruginosa strain*. A bioprecipitação foi estudada com *Desulfovibrio sp*. As bactérias redutoras de sulfato, sob

condições anaeróbicas, são capazes de oxidar compostos orgânicos simples (Pérez *et al.*, 2010).

Os resultados finais apontaram uma remoção de 84% de hidrocarbonetos e metais pesados. A percentagem obtida é superior aos resultados obtidos com o tratamento em bioreatores separados (Pérez *et al.*, 2010).

Os filtros biológicos ou BAF, constituídos por biofilmes fixos a um meio de suporte, como é o caso dos filtros intermitentes e os filtros biológicos convencionais recorrem às condições aeróbias para oxidar e remover compostos orgânicos da água de produção e podem operar quer na configuração de fluxo ascendente, como na de fluxo descendente (Guerra *et al.*, 2011; Pramanik *et al.*, 2012).

O meio filtrante pode ser de pedras, cascalho ou plásticos. Estes devem ter uma elevada área superficial por unidade de volume e ser resistentes (AQWATEC, 2009). A água a ser tratada flui pelo meio e ao longo do tempo forma-se um filme microbiano sobre a superfície dos meios de suporte (Guerra *et al.*, 2011). Como o processo é aeróbio, as condições aeróbias são mantidas através de bombas e ventiladores (Guerra *et al.*, 2011) ou através de arejamento natural promovido pela própria configuração dos órgãos.

A tecnologia permite a remoção de óleo, sólidos em suspensão, CQO, CBO, ferro, manganês e metais pesados (Guerra *et al.*, 2011).

Os filtros biológicos arejados são eficazes para concentrações de cloreto inferiores a 6,6 mg/L. Concentrações mais elevadas, na ordem de 20000 mg/L são responsáveis pela diminuição do crescimento do biofilme (AQWATEC, 2009).

Teores elevados de sais também podem comprometer o sucesso do tratamento por filtros biológicos arejados, devido à toxicidade dos sais (Guerra *et al.*, 2011).

A tecnologia tem uma vida útil longa e exige a montante e a jusante etapas de sedimentação. As estruturas são pouco flexíveis e móveis. A manutenção e operação são ocasionais, o que não exige mão-de-obra qualificada (Guerra *et al.*, 2011) e os custos associados rondam os \$0,01/bbl (Iggunu *et al.*, 2012).

Campos *et al.*, (2001) avaliaram o tratamento da água de produção com bioreatores do tipo "*air lift*", que necessitou de uma microfiltração prévia, a fim de se obter um efluente menos recalcitrante e refratário.

O reator do tipo "*air-lift*" contém uma coluna líquida dividida em duas zonas distintas, sendo que numa delas é introduzido ar, **Figura 7.9**. A zona com a mistura fluido-ar ascendente é denominada por coluna ascendente ("*riser*"); a outra zona é denominada por coluna descendente ("*downcomer*").

A aplicação do bioreator "*air lift*" permitiu uma redução de 65-75% de CQO, 80-85% de COT, 34-61% de fenóis totais e 92% de CBO.

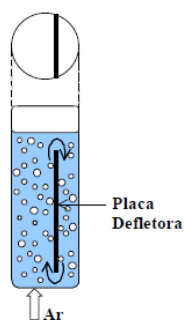


Figura 7.9 - Esquema do bioreator air-lift, com recirculação interna (Campos, 2001)

Outra forma de tratamento é a fitorremediação. Algumas plantas são hiperacumuladoras, ou seja, são capazes de acumular, deslocar e concentrar elevadas quantidades de elementos tóxicos.

A planta aquática *Eichhornia crassipes* (baronesa) foi utilizada no processo de adsorção através da trituração do caule. Os resultados foram medianos, com uma redução de 50% da CQO e de aproximadamente 58% do teor de óleos e gorduras (Mendonça *et al.*, 2013).

Um estudo similar está associado à planta *Phragmites australis*. A água de produção apresentou no final uma redução média de 96 % de hidrocarbonetos, a concentração de metais reduziu 78% e incluiu o Al, Ba, Cr, Cu e Zn, para os restantes metais a redução foi de 40%, para Fe, Li, Mn, Pb, As, Cd, Co, Mo, Ni, Se, Tl e V, respetivamente (SPE, 2006).

A fitorremediação embora seja um processo de baixo custo implica que o efluente sofra outros tratamentos, posteriormente.

No **Quadro 7.5** constam as características dos filtros biológicos arejados, que são mais usuais no tratamento biológico da água de produção.

Quadro 7.5 - Características técnicas dos filtros biológicos arejados (Guerra *et al.*, 2011; AQWATEC, 2009)

	Filtros biológicos arejados
Tecnologia Emergente	Não
Qualidade da água de produção	Eficaz para águas com valores inferiores a 6,6 mg/L de cloro. Permite a remoção de: 50 a 70% de azoto total 70 a 80% de óleo 30 a 60% CQO 85 a 95% CBO 75 a 85% Sólidos em suspensão
Remoção de contaminantes	CBO, CQO, óleo, azoto total, partículas e alguns metais
Pré e Pós tratamento	Necessitam de sedimentação a montante e a jusante
Químicos	Não utiliza produtos químicos
Operação e manutenção	- Pouca necessidade de acompanhamento - Não exige operadores qualificados - Pouca necessidade de manutenção - Necessidade de energia para bombas, ventiladores para aeração e circulação água
Ciclo de vida	Longa vida útil
Gestão de resíduos	- Eliminação de substâncias sólidas, que se acumulam nas bacias de sedimentação - Pode ser responsável por até 40% do custo total de tecnologia
Vantagens	- Processo robusto, confiável, flexível - Fácil de se adaptar a uma grande variedade de qualidade e quantidade da água - Pouca necessidade de manutenção - Alguns filtros não necessitam de qualquer outro equipamento
Desvantagens	- Pouco móvel e modular - Eliminação dos resíduos sólidos

7.4 Tratamento químico

As instalações *offshore* têm limitações de espaço e conseqüentemente adotam tecnologias de tratamento compactas, o que se insere no método químico. Estes métodos são de custos elevados e os subprodutos gerados, como lamas químicas, são perigosos, pelo que a aplicação destes métodos é limitada (Ahmadun *et al.*, 2009).

7.4.1 Precipitação química

A água de produção contém substâncias que causam turvação e que não decantam, como as partículas, microrganismos e outros tipos de matéria orgânica. Muitos destes são de natureza coloidal (Macedo, 2009).

A coagulação altera as propriedades físicas ou químicas dos coloides e partículas suspensas, tendo em vista a aglomeração destes em compostos de dimensões maiores para posterior sedimentação ou filtração.

A coagulação e floculação podem ser usadas para remover as partículas coloidais e o óleo suspenso (Ahmadun *et al.*, 2009). Os coagulantes usados para o tratamento da água de produção são a cal quente modificada, polímero metálico misto e iões de ferro.

Estudos demonstram a eficiência do processo na remoção de metais inorgânicos (Fe, Mg e Al) e de calcário (> 95%) (Houcine, 2002).

A desvantagem deste processo é a formação de lamas com elevadas concentrações de metais e a ineficiência na remoção de compostos dissolvidos (Ahmadum *et al.*, 2009).

7.4.2 Oxidação química

A oxidação química depende da reação de oxidação e de redução. Na reação de oxidação, uma substância perde ou doa elétrons, enquanto numa reação de redução a substância ganha ou aceita elétrons. Os oxidantes mais usados no tratamento da água de produção incluem o dióxido de cloro, permanganato, oxigénio e azoto. A aplicação do oxidante depende da qualidade da água bruta, dos contaminantes na água e dos custos de energia no local (Guerra *et al.*, 2010). Em alternativa, pode ser utilizada radiação (Ahmadun *et al.*, 2009).

A oxidação química permite a remoção de ferro, manganês, enxofre, cor, gosto e o odor de alguns produtos químicos sintéticos (Guerra *et al.*, 2010).

A taxa de oxidação depende da dose de produto químico aplicada, do oxidante escolhido, do tempo de contato entre o oxidante e a água (Guerra *et al.*, 2010).

Os custos deste tratamento são geralmente elevados devido aos produtos químicos e bombas doseadoras. Para o processo é necessário calibração e manutenção periódicas (Guerra *et al.*, 2010).

Têm sido desenvolvidas técnicas de oxidação avançada com o objetivo de transformar poluentes em substâncias menos tóxicas (Macedo, 2009). Os processos de oxidação avançada são caracterizados pela produção de radicais hidroxilo, espécies altamente reativas e com baixa seletividade de ataque, o que se revela numa propriedade adequada para o tratamento de efluentes (Esplugas *et al.*, 1994).

Um exemplo desta forma de tratamento é a tecnologia patenteada **Ozonix®**. Através da combinação de ozono, cavitação e decomposição eletroquímica é possível oxidar metais, decompor compostos orgânicos e microrganismos solúveis e insolúveis, tornando a água limpa e com possibilidade para reutilização (Duraismy *et al.*, 2013). Em 2009, o Ozonix® foi usado em mais de 100 poços (NTEL, 2013g).

No que diz respeito à destruição das bactérias, a aplicação de ozono promove a destruição das paredes celulares das bactérias. Ocorre posteriormente a cavitação hidrodinâmica, que se caracteriza por um processo físico-químico que produz pontos quentes localizados que aumentam a temperatura da água. No meio são geradas ondas sonoquímicas que convertem o ozono em radicais hidroxilo que oxidam rapidamente os compostos orgânicos (Ecospheretech, 2013).

Por fim, dá-se a oxidação eletroquímica que também cria radicais hidroxilo e permite a remoção de sulfuretos, espécies de azoto e até 99% de ferro em fontes de água. Além disso, é extremamente eficaz na remoção de carbonato de cálcio. As unidades de tratamento Ozonix® são móveis, autossuficientes e eficazes (Ecospheretech, 2013).

Outro processo oxidativo avançado é o **processo de Fenton**. Através deste, cerca de 95% de CQO e o óleo dissolvido podem ser removidos, com a combinação de floculação e adsorção de oxidação de Fenton (Yang *et al.*, 2005).

A reação de Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) produz igualmente radicais hidroxilo extremamente reativos e não-seletivos. O floculante utilizado normalmente é o poli-sulfato férrico (Yang *et al.*, 2005).

7.4.3 Desinfecção UV

A desinfecção por UV é uma forma popular pela sua facilidade de operação, ausência de produtos químicos e a não formação de subprodutos (Guerra *et al.*, 2011).

Antes da etapa de desinfecção é fundamental a remoção de sólidos suspensos da água para evitar a blindagem ou o efeito sombra dos microrganismos.

A água é bombeada para o reator UV, equipado com uma série de lâmpadas que desinfetam e inativam os organismos patogénicos enquanto a água percorre o reator. Dependendo do nível de desinfecção, a água é exposta à radiação UV por um período de tempo predeterminado (Guerra *et al.*, 2011).

Para proteção e limpeza das lâmpadas, as mesmas estão alojadas no interior de mangas (Guerra *et al.*, 2011). Desta forma a transmitância não é afetada e consequentemente a eficiência do processo.

O processo de desinfecção implica um elevado custo de capital e um sistema de limpeza periódico (Guerra *et al.*, 2011).

7.4.4 Desemulsificantes

Na água de produção são incorporados alguns produtos químicos, entre os quais compostos surfactantes. Estes compostos são responsáveis pela estabilização da emulsão entre a água-óleo, reduzindo a tensão interfacial óleo-água (Deng *et al.*, 2005).

Os desemulsificantes são agentes tensioativos que rompem o efeito dos surfactantes (Deng *et al.*, 2005).

Alguns sólidos presentes dificultam o processo como siltes, argilas, parafinas e sulfureto de ferro (Deng *et al.*, 2005).

7.4.5 Ozonólise

A ozonólise funciona com a oxidação sonoquímica. Esta forma de tratamento foi proposta por Morrow *et al.*, (1999) e permite a destruição de compostos BTEX da água de produção. Klasson *et al.*, (2002) verificaram que após uma exposição de 3 dias ao ozono, quase todos os compostos orgânicos foram destruídos da água de produção.

Outras alternativas foram propostas, como a combinação de ozono e peróxido de hidrogénio, mas sem grande sucesso.

A ozonólise tem elevados custos de funcionamento pela elevada necessidade de energia e consumo de produtos químicos (Ahmadun *et al.*, 2009).

7.4.6 Processo eletroquímico

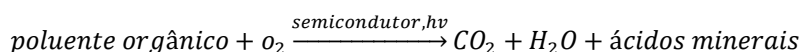
Ma *et al.*, (2006), analisaram a eficácia do processo eletroquímico nas águas de produção. Através de um ensaio laboratorial, a água foi encaminhada para o reator eletroquímico, sendo a sedimentação e filtração as etapas seguintes. Com um duplo ânodo de ferro e grafite, e um cátodo de ferro foi possível a remoção de 90% de CBO e de CQO num período de 6 minutos. Os sólidos suspensos obtiveram uma redução de 99%, as bactérias redutoras de sulfato e saprófitas 99% e a corrosão diminuiu 98%.

Durante o processo são formados iões Mn^{+2} que oxidam e provocam a coagulação dos compostos orgânicos, incluindo as bactérias (Ma *et al.*, 2006).

Como principais conclusões, os autores afirmam que é um método eficaz nas águas de produção com destino final a injeção. Algumas melhorias na tecnologia devem ser realizadas, pelo que é necessário mais tempo de investigação.

7.4.7 Processo fotocatalítico

Fujishima & Honda (1972) relataram o sucesso da aplicação da decomposição fotocatalítica na remoção de contaminantes, que incluem hidrocarbonetos aromáticos, alcanos, alcenos e fenóis. A fórmula química é a seguinte:



Num estudo para o tratamento da água de produção verificou-se que a aplicação de elétrodos de dióxido de titânio (TiO_2), semicondutor, permite reduzir a toxicidade da água. Estes agem como fotocatalisadores no processo redox devido às suas estruturas eletrónicas.

Previamente à reação fotocatalítica a água sofreu aumento de pH, com a adição de soda (Bessa *et al.*, 2001).

O processo fotocatalítico é mais eficiente do que a oxidação eletroquímica, no que se refere à remoção de CQO (Li *et al.*, 2007).

No **Quadro 7.6** encontra-se uma comparação das tecnologias químicas mais recorridas para a água de produção.

Quadro 7.6 - Comparação de alguns processos químicos (Guerra *et al.*, 2011; AQWATEC, 2009; Arthur *et al.*, 2005; Iggunu *et al.*, 2012)

	Oxidação química	Ozonix®	Desinfecção UV	Processo eletroquímico	Ozonólise
Qualidade da água de produção	Indicado para compostos orgânicos, metais (ferro e manganês), cor e odor	Remoção de 99,1% de STD e 97% de BTEX	Eficiência de 90 a 99% na inativação de microrganismos		
Consumo de energia	Representa 18 % do total da operação e manutenção	2,2 kWh/bbl	3-25 kWh		
Operação e manutenção	Necessita de calibração e manutenção periódica	O sistema exige dois operadores em tempo integral	- Reduzida manutenção - Necessita de limpeza e substituição periódica das lâmpadas		
Vida útil	Bombas doseadoras têm uma vida expeável de 10 anos	ND	Atividade da lâmpada é de cerca de 5 000 a 8 000 horas		
Gestão de resíduos	Não são gerados	Fluxo concentrado	-		
Vantagens	- Aplicável a todos os tipos de água produzida, independente da concentração de STD - Processo flexível, robusto, modular - Requer pouca energia	- Altamente adaptável a qualidade e quantidade variável da água - Muito flexível - Confiabilidade precisa ser testada	- Operação simples - Altamente eficiente na desinfecção	- Remove simultaneamente microrganismos e sais - Reduz a incrustação	- Operação fácil - Eficiente como tratamento primário de componentes solúveis
Desvantagens	- Os químicos podem ter custo elevado - Bombas doseadoras são o ponto crítico do processo	ND	- Elevado consumo de energia - Processo dispendioso - Não é adequado para água muito turva	Custo elevado dos eletrodos	- Separação do precipitado - Custos de energia elevados

7.5 Tratamento térmico

As tecnologias de tratamento térmico são mais utilizadas em regiões onde o custo de energia é relativamente baixo, como por exemplo no Golfo Pérsico (Iggunu *et al.*, 2012; AQWATEC, 2009). O tratamento térmico é usado para a dessalinização, dado que a água de produção contém elevados iões dissolvidos. As principais tecnologias são Destilação *Multistage Flash* (MSF), Destilação por compressão de vapor (VCD) e Destilação multiefeito (MED) (Watson *et al.*, 2003). Para maior eficiência tem sido usado a técnica MED-VCD, semelhante à destilação multiefeito mas com compressão de vapor híbrido (Hamed, 2004).

Regra geral, as tecnologias de membranas são preferidas em relação às térmicas, devido às vantagens que apresentam, como por exemplo, o baixo consumo de energia e custo de capital, mais ainda, o reduzido espaço físico requerido. No entanto, são limitadas para águas com elevada salinidade (AQWATEC, 2009).

Para tornar o processo térmico mais competitivo e atraente foram realizadas inovações, ao nível dos materiais utilizados, aditivos químicos para controlo da corrosão e no processo de engenharia (AQWATEC, 2009).

7.5.1 Destilação Multistage Flash (MSF)

O processo de tratamento MSF é robusto e eficiente para a dessalinização da água do mar, mas também pode ser aplicado para a água de produção (Igunnu *et al.*, 2012). Na literatura consta pouca informação sobre o sucesso da aplicação para as águas de produção.

O processo de destilação *multistage* é baseado no princípio de evaporação, onde a água é convertida a vapor através de baixas temperaturas e em vácuo. Sob as pressões de vácuo, o ponto de ebulição da água é inferior à pressão atmosférica, o que requer menos energia (Guerra *et al.*, 2011).

Em primeiro lugar, a água sofre um pré-aquecimento num aquecedor com uma série de tubos e a altas pressões; o vapor gerado condensa na parte externa. Em seguida, a água é conduzida para o primeiro estágio, onde a pressão é libertada e rapidamente a água ferve, **Figura 7.10**. Apesar disso, apenas uma pequena parcela evapora. O remanescente que não é vaporizado segue para os estágios seguintes até resfriar (AQWATEC, 2009).

Os estágios sucessivos operam a pressões progressivamente mais baixas, a fim de baixar o ponto de ebulição da água e melhorar a recuperação do processo. A técnica de MSF pode variar entre 4 a 40 estágios (Souza, 2002). O vapor gerado por “*flashing*” nos permutadores de calor, em cada estágio, é convertido em água doce, sendo que o produto final do processo apresenta elevada qualidade, com apenas 2 a 10 mg/L de STD. Esta técnica, normalmente, recorre a uma fonte de calor residual, a fim de reduzir o consumo de energia (AQWATEC, 2009). O processo pode operar com temperaturas até 110°C, mas o valor máximo é limitado para os 90,6°C (Watson *et al.*, 2003).

Atualmente a opção de tratamento por MSF diminuiu significativamente pela concorrência das tecnologias de membrana. Não obstante, é um método com uma vida útil de 20 anos (Hamed, 2004).

Os custos de capital variam entre os \$250 e \$360 bbl/d, os custos de operação são \$0,12/bbl (Ettouney, 2002).

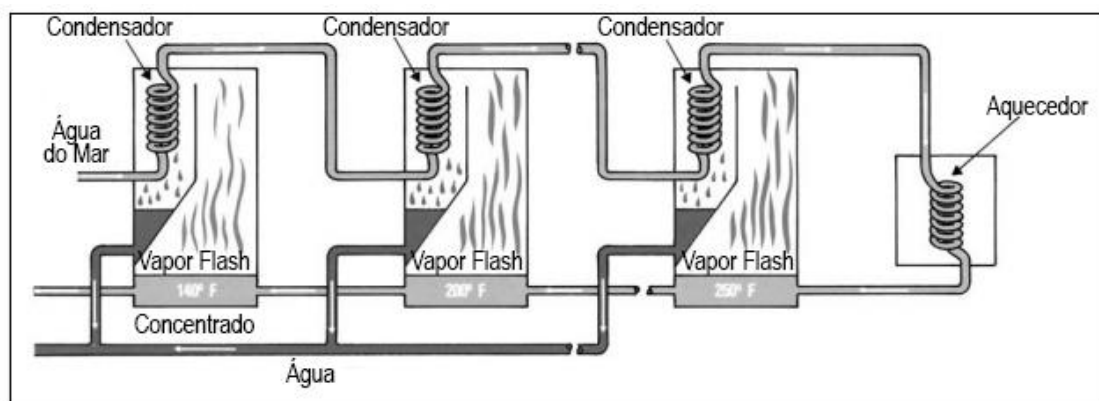


Figura 7.10 - Esquema simplificado de MSF (Watson *et al.*, 2003)

7.5.2 Destilação por compressão de vapor (VCD)

Semelhante ao tratamento MSF, o VCD é usual nos processos de dessalinização da água do mar, mas para unidades de pequena escala (AQWATEC, 2009). A sua aplicação também se estende à água de produção, mas os resultados do tratamento estão pouco relatados.

A água é evaporada através do calor da compressão por vapor. Neste processo, as áreas são concebidas por forma a tirar proveito do princípio da redução de temperatura do ponto de ebulição, por meio da redução da pressão. Além disso, as configurações visam promover as trocas de calor para evaporar a água (Souza, 2002).

A água de alimentação entra no processo através do permutador de calor, misturando-se com o concentrado no sistema de recirculação, **Figura 7.11**. A água de alimentação é pulverizada na superfície do tubo. Uma porção do concentrado atinge a zona inferior do tubo, sendo vaporizada pela ação do calor das superfícies exteriores dos tubos. Posteriormente, o vapor gerado é comprimido, de modo a servir de fonte de calor (Watson *et al.*, 2003).

Existem duas formas de produzir calor, ou através de um compressor mecânico ou através de jato de vapor (termo compressão). O compressor mecânico é normalmente acionado eletricamente (Nexus Group, 2013).

O concentrado é removido do circuito pela bomba de recirculação de concentrado. Parte deste fluxo é eliminado, sendo que a restante incorpora na água de alimentação (Watson *et al.*, 2003).

O escoamento do destilado forma-se à medida que o vapor perde calor, condensa-se e em seguida é encaminhado para o pós-tratamento (Watson *et al.*, 2003).

A técnica VCD a baixas temperaturas é um processo confiável e eficiente de dessalinização e o facto de operar a temperaturas inferiores a 70°C reduz problemas de incrustações (Khawaji, 2008). O consumo de energia é menor do que nos processos MSF e MED (Igunnu *et al.*, 2012).

Os custos conhecidos são aplicados na água do mar, sendo os custos de capital \$140 a \$250 bbl/d e os custos operacionais \$0,075/bbl (Ettouney, 2002).

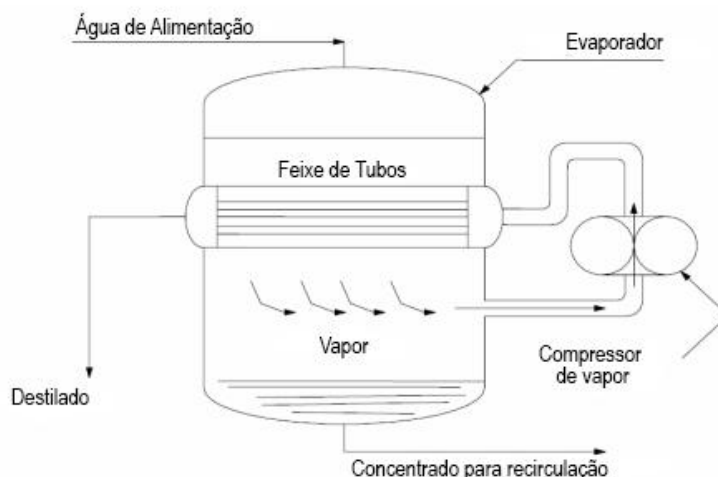


Figura 7.11 - Esquema de uma unidade VCD (Watson *et al.*, 2003)

7.5.3 Destilação multi efeito (MED)

O processo aplicado no MED é muito similar ao MSF. A água é aquecida numa sequência de evaporadores, cada um mantido a uma pressão menor do que o anterior. Este facto promove a ebulição a temperaturas mais baixas, e permite alcançar ebulição múltipla e evaporação por ciclos, sem a adição de mais calor.

Os evaporadores são denominados por “efeito” porque à medida que a pressão diminui, o ponto de ebulição também. O vapor de um evaporador serve para aquecer o próximo e assim sucessivamente, exceto para o primeiro, que necessita de uma fonte de calor externa, permutador de calor, **Figura 7.12**. No que diz respeito às configurações MED, estas baseiam-se no tubo permutador de calor, podendo ser vertical, horizontal ou feixes de tubos empilhados verticalmente (Watson *et al.*, 2003).

A temperatura da água situa-se entre os 71°C e os 110°C. O facto de operar próximo dos 70°C limita fenómenos de corrosão e possibilita a construção de sistemas a partir de materiais menos dispendiosos (Nexus Group 2013; Souza, 2002). Normalmente, 8 a 16 evaporadores podem ser utilizados para minimizar o consumo de energia (AQWATEC, 2009).

Apesar de ser um processo mais antigo do que a MSF, tem sido pouco usado para o tratamento das águas de produção, em comparação com o MSF. O processo é aplicado para águas com salinidade superior a 36000 mg/L de STD e tem uma vida útil de 20 anos (Nexus Group, 2013). O seu ponto forte é a eficiência energética que é conseguida através na combinação dos vários evaporadores (AQWATEC, 2009). Para o funcionamento pode haver necessidade de adição de químicos e controlo do pH.

Os custos de capital são ligeiramente inferiores aos de MSF, situando-se entre os \$ 250 e \$330 bbl/d. Os custos de operação rondam os \$0,11/bbl (Ettouney, 2002).

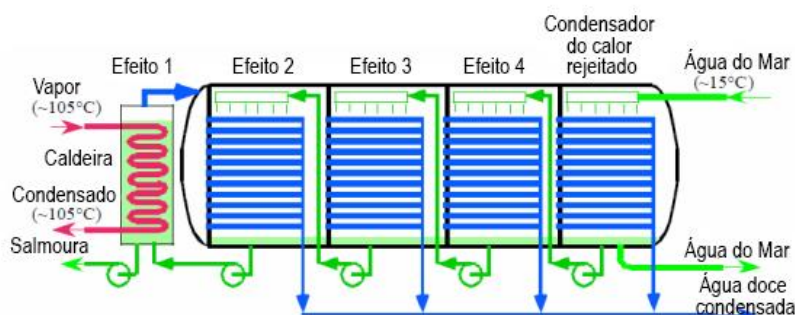


Figura 7.12 - Esquema convencional de MED, com vapor como fonte de calor (Peterson *et al.*, 2006)

7.5.4 Destilação Multi efeito de vapor de compressão híbrido (MED-VCD)

As tecnologias MED e VCD são as mais antigas e utilizadas para a dessalinização da água do mar. A combinação destas duas tecnologias resulta na MED-VCD. A combinação permite melhorar o processo de dessalinização e reduzir os custos totais de energia. As principais vantagens desta tecnologia são o aumento da produção e aumento da eficiência energética (AQWATEC, 2009).

Recentemente a tecnologia foi aplicada nas águas de produção e o seu potencial pode substituir as tecnologias anteriores. A expectativa de vida para estes evaporadores é de 30 anos (AQWATEC, 2009).

Os custos de capital são aproximadamente \$250 bbl/d (Ettouney, 2002).

7.5.5 Destilação por membrana (MD)

Este processo de separação térmica tem recebido especial atenção para o tratamento de águas residuais, para a dessalinização e reutilização da água, visto que a água fica ultrapura (Nexus Group, 2013). A destilação por membrana (MD) recorre a uma fonte de calor de baixa qualidade para facilitar o transporte da massa através de uma membrana microporosa, **Figura 7.13**. A força motriz para a transferência de massa é o gradiente térmico entre a solução de alimentação e o destilado (AQWATEC, 2009). O gradiente térmico pode ser baixo, como por exemplo 20°C, proveniente de bombas ou compressores. Geralmente não representa um custo operacional significativo (AQWATEC, 2009).

Como se trata de um processo térmico, não necessita de ultrapassar as altas pressões osmóticas que caracterizam as águas de produção, como no processo de Osmose Inversa. Requer temperaturas significativamente baixas e, por essa razão a necessidade de energia é

menor. Apesar disso, é conveniente uma fonte de calor residual para permitir o bom funcionamento do processo. Com a ausência deste calor os custos de energia e outros custos associados podem aumentar drasticamente (Nexus Group, 2013).

Os materiais vulgarmente usados para MD incluem o politetrafluoretileno (PTFE), o polipropileno (PP), e Fluoreto de polivinilideno (PVDF). No que diz respeito às configurações, pode ser de folha plana ou de fibra oca (AQWATEC, 2009).

O processo MD requer um pré-tratamento para filtrar as partículas de maior dimensão e compostos surfactantes. Os últimos, quando presentes na água de alimentação, podem provocar a inundação dos poros, o que resulta no baixo desempenho da membrana (AQWATEC, 2009).

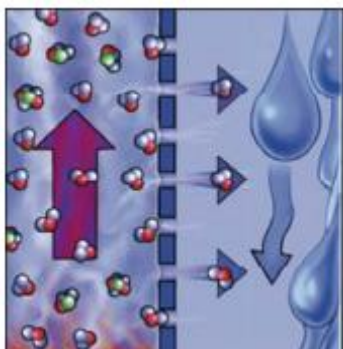


Figura 7.13 - Esquema generalizado dos princípios da MD (AQWATEC, 2009)

De acordo com Alkhudhiri *et al.*, (2013), a destilação por membrana apresenta quatro configurações:

- Contato direto – DCMD: onde os fluidos quentes e frios estão em contato direto com a superfície lateral de duas membranas.
- Abertura de ar – AGMD: onde uma camada de ar estagnado é introduzida entre a membrana e a superfície de condensação.
- Aspiração – VMD: onde é criado vácuo no lado do permeado da membrana utilizando uma bomba de vácuo.
- *Sweeping gas* – SGMD: onde um gás inerte é usado para expurgar vapor no lado do permeado, para condensar o exterior do módulo da membrana.

Das quatro configurações, as destilações DCMD e AGMD são as mais propícias de ser implementadas para a água de produção.

As membranas deste processo são mais resistentes e quimicamente inertes do que as tradicionais de nanofiltração ou osmose inversa. Este fator permite uma limpeza mais eficiente. Para a operação, necessita de componentes como o módulo da membrana, bombas de recirculação e um sistema de arrefecimento. A simplicidade do processo permite pouca supervisão, logo é necessário um reduzido número de operadores (NETL, 2013h).

Outra característica do processo é a flexibilidade para o tratamento de águas com uma ampla qualidade e quantidade.

Todavia, a destilação por membrana não tem refletido uma boa relação custo-eficácia para o tratamento de água produzida (NETL, 2013h). Os custos de capital estimados foram de \$0,15 bbl/d e os custos operacionais \$0,06/bbl (Sirkar *et al.*, 2003).

7.5.6 Congelamento / descongelamento evaporação (FTE)

A tecnologia foi desenvolvida em 1992 pelo Energy & Environmental Research Centre (EERC) e B.C.Technologies Ltd (BCT), revelando ser robusta para o tratamento e eliminação das águas de produção. Na gestão da água, o processo emprega congelamento, descongelamento e evaporação (Arthur *et al.*, 2005).

Inicialmente a água de produção permanece num tanque. Assim que a temperatura ambiente do ar atinge valores inferiores a 32°F ou 0°C, a água é encaminhada para um bloco de congelamento, formando uma pilha de gelo (Igunnu *et al.*, 2012). O gelo formado contém cristais e um concentrado dos constituintes dissolvidos da água de produção. Do gelo é drenada uma solução que pode ser desviada para uma instalação de armazenamento ou para uma instalação de reciclagem. Quando as temperaturas sobem a água descongelada é altamente purificada, podendo ser encaminhada para uma unidade de tratamento (AQWATEC, 2009).

Durante os meses quentes, o sistema FTE opera com uma instalação de evaporação convencional. Nos meses mais frios, com temperaturas inferiores a 0°C, a água é inicialmente pulverizada, com o objetivo de normalizar o processo de congelação-descongelação (AQWATEC, 2009).

O tratamento permite a remoção de mais de 90% dos constituintes da água de produção, tais como metais pesados, STD, compostos orgânicos voláteis e semi-voláteis (Igunnu *et al.*, 2012). No entanto, o processo não é capaz de tratar um efluente com mais de 5% de metanol (Arthur *et al.*, 2005).

O FTE ocorre à temperatura ambiente através de balanços de temperatura. Este fator é limitante, visto que a técnica só pode ser aplicada em locais com um número substancial de dias com temperaturas negativas. A eliminação de resíduos é essencial, dado que a tecnologia gera uma grande quantidade de concentrados (Igunnu *et al.*, 2012). Por outro lado, não requer a adição de químicos. A operação e controle são simples e a expectativa de vida útil são de 20 anos (AQWATEC, 2009).

7.5.7 Dewvaporation: Processo AltelaRainSM

O protótipo AltelaRainSM foi desenvolvido pela Altela Inc e já é comercializado em larga escala para o tratamento da dessalinização (Igunnu *et al.*, 2012).

O funcionamento é baseado na troca de calor em contracorrente para produção de água destilada (AltelaRain™, 2007). A água que alimenta o processo é evaporada numa câmara e na câmara oposta à parede de transferência de calor, a água condensa (Igunnu *et al.*, 2012). A energia necessária para a evaporação pode ser combustível, solar ou de outras fontes de calor de baixa qualidade, **Figura 7.14**. As câmaras ou torres são feitas com películas finas de plástico, evitando a corrosão e simultaneamente minimizando os custos dos equipamentos (AQWATEC, 2009).

O sistema permite que cerca de 100 bbl/d, com concentração de sal próxima dos 60 000 mg/L STD, sejam tratados. Em relação à remoção de constituintes, há estudos onde os metais pesados, compostos orgânicos e materiais radioativos são removidos com uma elevada taxa de eficiência (Igunnu *et al.*, 2012).

O facto de o sistema operar a pressões ambientais e temperaturas baixas, requer pouca energia e reduz os custos das torres. Trata-se de uma alternativa para poços de petróleo remotos, onde é inexistente a rede de energia em alta e o seu funcionamento não requer nenhuma infraestrutura especial (AQWATEC, 2009).

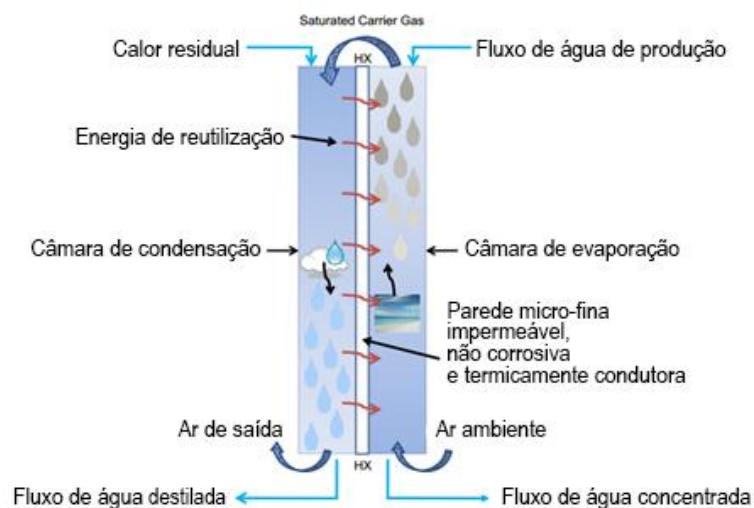


Figura 7.14 - Esquema do processo AltelaRain (Altela Inc, 2013)

Na **Quadro 7.7**, mostra-se uma avaliação das vantagens e desvantagens das várias tecnologias de tratamento térmico.

Quadro 7.7 - Comparação técnica das tecnologias térmicas (Igunnu *et al.*, 2012; Guerra *et al.*, 2011; AQWATEC, 2009)

	MSF	VCD	MED	MED-VCD	Destilação por membrana	FTE	Dewvaporation- Altela Rain
Qualidade da água	Elevada qualidade do produto final, com STD na faixa dos 2-10 mg / L	Geralmente elevada	Elevada	Elevada	A água final apresenta uma concentração de 2-10 mg/L	Qualidade moderada, com STD na gama dos 1000 mg/L	Elevada, com STD na faixa dos 20-100 mg/L
Remoção de contaminantes	Remoção de Na ⁺ e metais pesados. Baixa remoção de compostos orgânicos	Remoção de Na ⁺ e metais pesados. Baixa remoção de compostos orgânicos	Semelhante MSF	Semelhante a MSF	Remoção de compostos orgânicos, Na e STD	Permite a remoção de cerca de 90% dos compostos: orgânicos, metais pesados, STD, SST	Elevada taxa de remoção de metais pesados, compostos orgânicos e radioativos
% Remoção de STD	> 99,9	> 99,9	> 99,9	> 99,9	> 99,5	>94	ND
Pré e Pós tratamento	-Pré-tratamento: remoção das partículas grosseiras, através da tamisação e filtração -Pós-tratamento: serve para estabilizar o baixo nível de STD	O pré-tratamento e pós-tratamento são requeridos, a fim de evitar incrustações, devido ao baixo nível de STD no produto final	Semelhante ao MSF	Requer um pré-tratamento menos rigoroso. A água final deve ser estabilizada	-Pré-tratamento: a remoção de compostos hidrofóbicos -Pós-tratamento: remineralização e estabilização do pH	-Pré- tratamento: separação água-óleo. -Pós- tratamento: depende da qualidade final pretendida e normas de descarga	Não necessita de pré-tratamento. Mas caso existam detritos na água deve-se proceder a microtamisação para proteger bombas e válvulas. O produto final, devido ao baixo nível de STD precisa de remineralização
Químicos	-Inibidor de incrustações -Controlo da corrosão, por meio do controlo do pH -Limpeza anual com ácido EDTA	-Inibidor de incrustações -Controlo da corrosão, por meio do controlo do pH -Limpeza anual com ácido EDTA	-Inibidor de incrustações -Controlo da corrosão, por meio do controlo do pH -Limpeza anual com ácido EDTA	-Inibidor de incrustações -Controlo da corrosão, por meio do controlo do pH -Limpeza anual com ácido EDTA	- Inibidor de incrustações, para evitar a formação de incrustações - Lavagens periódicas com NaOH ou NaCl	Nenhum	Nenhum
Consumo de energia	3,35 a 4,70 kWh/bbl (*)	Cerca de 1,3 kWh/bbl	1,3-1,9 kWh / bbl (*)	0,32 kWh/bbl	Baixo consumo de energia térmica	Baixo consumo de energia elétrica	Baixo consumo de energia elétrica ou térmica
Operação e manutenção	-Mão-de-obra qualificada para monitorização, controlo de pH -Elevado nível de flexibilidade, robustez e confiança -Opera continuamente, parando apenas para manutenção	Semelhante a MSF e MED, mas em unidades de menor escala	Semelhante a MSF	Semelhante a MSF e MED	- Monitorização e controlo da temperatura do fluido, caudal e integridade da membrana -Mão-de-obra qualificada	- Pouca exigência de mão-de-obra qualificada - Necessidade de controlo -Elevado nível de robustez, confiabilidade e flexibilidade	- Pouca exigência de mão-de-obra qualificada - Necessidade de controlo -Elevado nível de robustez, confiabilidade e flexibilidade
Vida útil	20 Anos	20 Anos	20 Anos	30 Anos	3-7 Anos	20 Anos	ND

	MSF	VCD	MED	MED-VCD	Destilação por membrana	FTE	Dewvaporation- Altela Rain
Gestão de resíduos	Gera largas quantidades de concentrado	Gera vários sólidos	Gera largas quantidades de concentrado	Gera vários sólidos	ND	Óleo dos separadores de água/óleo e a solução salina concentrada	Água de produção armazenada, encaminhada para evaporar.
Vantagens	<ul style="list-style-type: none"> -Pode ser aplicada a qualquer tipo de composição da água e para uma gama > 40000 mg/L STD -Capacidade de suportar situações adversas -Vida útil significativamente longa 	<ul style="list-style-type: none"> - Aplicável a uma gama > 40000 mg/L STD, e todos os tipos de composição química -Capacidade de suportar condições adversas - Pequena unidade de tratamento 	<ul style="list-style-type: none"> - Aplicável a uma gama > 40000 mg/L STD, e todos os tipos de composição química - Exige energia mais barata - O concentrado gerado não necessita de tratamento especial 	<ul style="list-style-type: none"> -Aplicável a elevados níveis STD e todos os tipos de composição química -É uma unidade menor em comparação com MS F e MED -Capacidade de suportar condições adversas 	<ul style="list-style-type: none"> - As membranas são altamente resistentes ao pH, antioxidantes 	<ul style="list-style-type: none"> -Processo natural e barato -Facilmente adaptado a diferentes gamas de qualidade e quantidade 	Aplicado a águas com STD na gama dos 40000 a 60000 mg/L e com ampla variedade em termos de composição química
Desvantagens	<ul style="list-style-type: none"> - Incrustações e corrosão podem ser uma dificuldade - Não é flexível para vários caudais 	<ul style="list-style-type: none"> - Incrustações e corrosão podem ser uma dificuldade - Não é flexível para vários caudais 	<ul style="list-style-type: none"> - Incrustações e corrosão podem ser uma dificuldade - Não é flexível para vários caudais -Mão-de-obra qualificada 	<ul style="list-style-type: none"> - Incrustações e corrosão podem ser uma dificuldade - Não é flexível para vários caudais -Mão-de-obra qualificada 	<ul style="list-style-type: none"> -Dificuldade na remoção de compostos orgânicos -Elevada sensibilidade para surfactantes e compostos hidrofóbicos 	<ul style="list-style-type: none"> - Não se aplica a águas com elevada quantidade de benzeno - Gera resíduos secundários -Longo ciclo de operação 	<ul style="list-style-type: none"> - Na ausência de fontes de energia barata, o consumo de energia pode ser um entrave

(*)Darwish *et al.*, 2002

7.6 Reutilização da água de produção

A água de produção constitui o maior volume de resíduos gerados na indústria petrolífera, que requer enormes quantidades de água doce. O tratamento e a reutilização da água de produção surgem como uma alternativa sustentável para os recursos de água doce.

Mondal *et al.*, (2008) apontam os seguintes motivos para o tratamento da água de produção:

- 1- Possibilidade de fornecer uma fonte viável de água para benefício
- 2- Tratamentos económicos e ambientais são vitais para reduzir danos ambientais

A indústria petrolífera desenvolve-se essencialmente em zonas costeiras e áridas, muitas das quais com problemas de escassez de água, pelo que a reutilização permite rentabilizar os recursos hídricos (Ahmadun *et al.*, 2009).

A água de produção pode ser recuperada para fins hidrogeológicos, que inclui injeção para controlo da subsidência e aumento da produção de petróleo (Veil, 2009). Igualmente para a agricultura, a água de produção tem utilidade para irrigação, desenvolvimento do pasto e alimentação do gado. Neste setor é necessário garantir uma qualidade mínima por forma a não danificar as culturas, ainda que o gado tolere água com menor qualidade (Guerra *et al.*, 2007). Outras utilizações incluem o combate a incêndios, supressão de poeira em zona áridas (estradas não pavimentadas e operações de mineração de carvão à superfície), lavagem de automóveis e usos industriais (torres de resfriamento). A aplicação para uso futuro implica o armazenamento da água de produção (Veil, 2009).

Em alguns casos, a água produzida é de qualidade suficientemente elevada, que poderia ser considerada para a água potável municipal (Guerra *et al.*, 2007).

8. Discussão

A água de produção é um dos fluxos residuais de maior importância na produção de petróleo. Com a evolução dos campos de exploração, a produção deste tipo de água suplanta a produção de óleo e verifica-se uma maior produção em *onshore* do que *offshore*.

Numa primeira fase, de forma a controlar a produção de água deve-se monitorizar a evolução do campo e paralelamente a produção de água. Esta fase é acompanhada por PLT de forma a controlar previamente. A próxima fase visa reduzir os volumes de água de produção adoptando polímeros e tecnologias *down oil-water separation*. Cerca de 65% do volume produzido poderá ser re-injetado, o que constitui uma forma segura de tratamento da água de produção, caso o padrão geológico assim o permita.

Quando as opções anteriores falham ou são detetadas tardiamente, a água deve ser tratada. A água ao sofrer um tratamento adequado permite reduzir os compostos com elevado potencial de contaminação e possibilita a reutilização do efluente. A reutilização é uma opção adequada para países que sofrem de escassez de água, como é o caso de alguns países em desenvolvimento.

A água de produção é um efluente com um padrão heterogéneo e dependente das características da formação em que esteve confinada. Por esse fator, a tecnologia a adotar para o tratamento, não é singular e varia de campo para campo.

A escolha da melhor tecnologia, para o tratamento da água de produção, depende da composição química, da relação custo-benefício, espaço disponível, dos contaminantes a remover, operação e subprodutos. No que refere à composição, deve-se ter em conta quais os contaminantes a eliminar, no caso dos iões as tecnologias de membrana são indicadas para iões bivalentes, em detrimento dos iões monovalentes. A temperatura da água de alimentação é outra condicionante na escolha do tratamento, uma vez que, algumas tecnologias de dessalinização operam apenas com temperaturas elevadas.

No entanto, no tratamento da água de produção uma das maiores preocupações são os compostos orgânicos e os sais presentes, pelo que a remoção destes se torna prioritária.

Quando o espaço se torna um elemento limitante, como é o caso das plataformas *offshore* é adotado, normalmente, um tratamento físico e químico, através de separadores água-óleo, desemulsificantes e adsorventes.

Por outro lado, em *onshore*, o tratamento biológico com pré-tratamento físico-químico são os tratamentos mais escolhidos, nomeadamente sistemas de SBR acoplados a sistemas de membrana.

No que diz respeito às tecnologias de tratamento físico, para remoção inicial, o hidrociclone associado à tecnologia C-TOUR revela ser robusto e confiável. Assim, assegura-se a separação de grande quantidade de óleo da água. Regra geral, os hidrociclones não necessitam de energia e apresentam um ciclo de vida longo.

As demais opções (separador API, centrífuga) apresentam limitações relacionadas com quantidade de água de produção a tratar, rendimento e custos de energia.

Como o hidrociclone faz parte de uma linha de tratamento em sequência, segue-se uma etapa de adsorção com argilas organofílicas, visto que permitem a remoção de outros contaminantes, tais como ferro, manganês, compostos BTEX, metais pesados. Como ponto forte, as argilas permitem adsorver uma vasta gama de hidrocarbonetos e em quantidades superiores ao seu próprio peso.

Uma das desvantagens que pode comprometer o uso da tecnologia é o elevado tempo de retenção e custos do meio filtrante.

As tecnologias de membrana são apontadas como uma das mais eficientes para o tratamento de água de produção. Estas permitem melhorar o efluente final e reduzir o consumo de produtos químicos. Outros pontos fortes residem no fato de requererem pouco espaço físico e a relação custo-benefício.

Apesar das vantagens que apresentam deverão ser realizados estudos que conduzam à diminuição de incrustações e dos resíduos secundários, de forma a aperfeiçoar ainda mais esta tecnologia.

Dentro das tecnologias por membrana, a ultrafiltração revela-se eficiente para o tratamento da água de produção, permite a remoção de hidrocarbonetos, sólidos em suspensão e constituintes dissolvidos, sendo as membranas vibrantes as que oferecem um rendimento máximo, visto que reduzem as incrustações, que são uma das limitações do uso do tratamento por membrana. Estas membranas admitem águas com quantidade de STD até 30000 mg/L.

Em alternativa às membranas vibrantes surgem as membranas cerâmicas, que são superiores em termos de resistência, estabilidade química e térmica, e robustez. Apesar do elevado custo das membranas cerâmicas acredita-se que à medida que estas forem mais usadas, poderá ocorrer uma redução do seu custo. Também se pode recorrer às membranas de zeólito que são similares às características das cerâmicas.

O tratamento químico tem a desvantagem de produzir resíduos com caráter perigoso e regra geral requerem elevados custos elevados. A oxidação avançada, através do processo Ozonix, promove uma significativa remoção de contaminantes.

Para a remoção da salinidade a osmose avançada revela ser benéfica visto que permite remover quase todos os constituintes dissolvidos e ocorre espontaneamente. O único senão, é a inexistência de testes para operações em larga escala com águas de produção.

O tratamento eletroquímico (ED/EDR) ainda não é muito utilizado e por isso ainda existem poucos estudos no tratamento das águas de produção, no entanto, esta tecnologia permite eliminar os contaminantes da água de produção e torná-la limpa para reutilização. Esta opção deve ser mais desenvolvida e otimizada, em termos de engenharia e tecnologia de forma a ser promissora no tratamento da água de produção.

As tecnologias térmicas são robustas e eficientes para o tratamento das águas de produção e algumas têm potencial para substituir as restantes tecnologias. Porém, devido ao elevado custo da energia não têm sido instaladas. Da mesma forma que as outras tecnologias térmicas, a destilação por membrana tem também características suficientes para ser usada para o tratamento da água de produção, no entanto, e também à semelhança das anteriores precisa

de maior aplicação e estudo relativamente a este tratamento. Como as mais eficientes destacam-se a tecnologia, MED, MSF e Destilação por membrana.

Quando as concentrações em compostos orgânicos e inorgânicos perigosos na água de produção são elevadas, opta-se por combinar diferentes métodos de tratamento. Contudo, não é garantido que a combinação de diferentes técnicas elimine a totalidade dos compostos poluentes mais perigosos.

São sugeridas linhas de tratamento diferentes, contudo carecem de experimentação, para que sirvam de suporte à decisão, devendo ser feitos estudos adicionais com dados exatos da composição da água de produção (bruta), bem como, da composição do produto final.

Uma das linhas de tratamento sugeridas inclui no pré-tratamento um hidrociclone associado ao C-TOUR, seguido de uma de três etapas: flotação, adsorção ou filtração. Podem ainda ser equacionados tratamentos *low cost* que incluem tratamentos biológicos com MBR ou filtros biológicos arejados.

A situação exposta é indicada para águas com cargas de poluentes moderadas, onde um tratamento mais simples soluciona as necessidades ambientais. Em situações com águas mais poluentes, a ultrafiltração segue-se ao pré-tratamento. Por reduzir eficazmente os hidrocarbonetos da água de produção, sólidos suspensos e compostos solúveis.

A etapa seguinte de tratamento visa a dessalinização que pode ser efetuada através de técnicas de osmose inversa ou avançada ou ED/EDR.

No caso de se pretender a reutilização do efluente é necessário proceder à sua desinfecção, por exemplo, através de UV.

Para exigências menos rigorosas, com operações dentro da instalação, pode recorrer-se à destilação por membrana.

9. Conclusões e considerações futuras

O petróleo é um recurso natural indispensável para a sociedade. As previsões indicam a dependência do petróleo como fonte de energia e demais utilidades. Até à data, não se conhece um material perfeitamente substituto e a teoria do pico que indica a redução da produção não está confirmada.

A indústria petrolífera tenderá a aumentar os campos de extração de petróleo, mas de forma mais eficiente, com recurso a técnicas sofisticadas e de acordo com os padrões de exigência e legislação ambiental. No entanto, grandes explorações de petróleo são onerosas e com elevado grau de dificuldade em termos de operação e manutenção. Por essa razão, o petróleo não convencional pode ganhar um novo destaque no mercado atual.

As fontes de energia mais sustentáveis têm vindo a ganhar visibilidade. A instabilidade política e financeira contribuem para a flutuação dos mercados e a preocupação com as alterações climáticas pressiona a mudança para outro recurso energético.

A população mundial tem vindo a crescer exponencialmente, um crescimento populacional induz a um aumento da qualidade de vida. As situações de insustentabilidade começam a ser levantadas, nomeadamente o abastecimento de água potável. Este fator está a colocar milhões de pessoas em situações de indigência hídrica.

A indústria petrolífera está ligada aos recursos hídricos através das formações geológicas, que confinam a água e o petróleo. A água como se trata de um recurso limitado e de valor cada vez mais elevado, devido aos fenómenos de escassez, cada vez mais tem um uso estratégico.

A água de produção é em efluente derivado do processo de extração de petróleo, e à semelhança de outras águas residuais industriais detém uma complexa composição química, que implica uma sequência de tecnologias avançadas para o seu tratamento. A adoção de apenas uma tecnologia para o tratamento é insuficiente.

O volume de água de produção pode ser limitado a montante, através da monitorização e do recurso a polímeros e tecnologias *down oil-water separation*. Estas práticas devem ser incentivadas para que haja um maior controlo da produção de água.

O tratamento pode combinar técnicas físicas, químicas, biológicas ou térmicas. Outros tratamentos mais utilizados são a flotação, filtração, hidrociclones, adsorção. As tecnologias que permitem um efluente final de qualidade são as de membrana, sendo consideradas as melhores para o tratamento da água de produção.

Do estudo efetuado concluiu-se que as empresas petrolíferas demonstram alguma resistência na partilha de informação, fato constatado pelos vários contatos realizados sem sucesso. E as

razões podem estar relacionadas com a proteção da própria empresa ou omissão de situações de descaso com este efluente.

Também se constatou que legislação sobre a descarga ou tratamento de água de produção não está padronizada e esse facto deverá ser acautelado num futuro próximo, uma vez que, a regulamentação sobre este assunto deveria ser uniforme em todas as regiões do globo e é inconsistente existir apenas regulamentação para o teor de óleo. Do mesmo modo, os produtos químicos adicionados durante a produção devem ser controlados e regulamentados, visto que também contribuem para o aumento da toxicidade da água de produção.

Além da reformulação da legislação em vigor, o cumprimento da mesma deve ser controlado. As situações de incumprimento existem e interferem na esfera dos ecossistemas e da sociedade em geral.

O tratamento da água de produção pelas empresas não se deve cingir apenas à redução do teor de óleo. Estas devem procurar proteger os ecossistemas através de uma ação mais proactiva.

A gestão da água de produção deve adotar uma abordagem integrada, por todo ciclo do petróleo (etapas de exploração, perfuração), pelo que, o desenvolvimento de tecnologias eficazes, que limitem o acesso às zonas de água e atuem apenas em zonas de hidrocarbonetos, é uma mais-valia. Em alternativa, a prática de novas formas de perfuração que protejam os recursos hídricos.

As tecnologias térmicas e tecnologias avançadas são ainda pouco testadas no tratamento da água de produção e carecem de estudos mais aprofundados, para se verificar o verdadeiro potencial das mesmas no tratamento das águas de produção.

Com o aumento da população os efluentes produzidos deixam de ser encarados como resíduos, para passarem a ser considerados como recursos em benefício da sociedade. A água de produção depois de devidamente tratada, como referido anteriormente, pode ser utilizada em várias atividades, reduzindo os custos operacionais através da diminuição da dependência de água de abastecimento público. No entanto, os custos do tratamento deste tipo de água ainda são consideráveis e ainda há uma certa resistência na reutilização da água de produção por parte do público em geral. Dado que os efeitos dos compostos tóxicos (potencial de sinergia) sobre a saúde humana são pouco conhecidos, a realização de testes possibilita preencher essa lacuna.

Numa fase posterior, deve proceder-se à regulamentação universal sobre descarga, tratamento e reutilização da água de produção.

10. Referências Bibliográficas

- Adewumi, M., Erb, J., Watson, R. (1992). Design considerations for a cost effective treatment of stripper oil well produced water. *Produced Water: Environmental Science Research*. Vol. 46, 511-522
- Ahmadun, F., Pendashteh, A., Abdullah, L., Biak, D. Madaeni, S., Abidin, Z. (2009). Review of technologies for oil and gas produced water treatment. *Elsevier. Journal of Hazardous Materials*. 170, 530-551
- Ahn, H., Kim, K. (2009). Global optimization of case-based reasoning for breast cytology diagnosis. *Elsevier. Expert Systems with Applications*. 36, 724-734
- Alkhudhiri, A., Darwish, N., Hilal, N. (2013). Produced water treatment: Application of Air Gap Membrane Distillation. *Elsevier. Desalination*. 309, 46-51
- Altela Inc.(2007). *AltelaRain™ System ARS-4000: New Patented Technology for Cleaning Produced Water On-Site*
- Altela Inc. (2013). Acedido a 20 de Outubro de 2013
http://www.altelainc.com/images/uploads/AltelaRain_Schematic.pdf
- Alvarez, N.M.C.M. (2009). *Caracterização da indústria petrolífera e do georrecurso petróleo*. Tese de Mestrado em Engenharia Geológica (Georrecursos). Faculdade de Ciências e Tecnologia – Universidade Nova de Lisboa, Lisboa. 212 pp.
- Amaral, L. (2011). Folhas de apoio às aulas de Fundamentos de Depuração Biológica. FCT/UNL
- Araia, E., (2010). Areia betuminosa - A chaga negra do Canadá. *Revista planeta*. Meio Ambiente. Ed 452
- Arthur, J., Langhus, B., Patel, C. (2005) *Technical Summary of Oil and Gas Produced Water Treatment Technologies*
- Associação Nacional de Conservação da Natureza (Quercus). (2012). *Areias betuminosas ameaçam política europeia de alterações climáticas e transportes*. Acedido a 2 de Outubro de 2013
<http://quercus.pt/comunicados-grupo-energia-alteracoes-climaticas/577-2012/2789-areias-betuminosas-ameacam-politica-europeia-de-alteracoes-climaticas-e-transportes>
- Bader, M. (2007). Seawater versus produced water in oil-fields water injection Operations. *Elsevier. Desalination*. 208, 159-168
- Bartis, J., LaTourrette, T., Dixon, L., Peterson, D., Cecchine, G. (2005). *Oil Shale Development in the United States, Prospects and Policy*. U.S Department of Energy
- Benko, K., Drewes, J., (2008). Produced Water in the Western United States: Geographical Distribution, Occurrence, and Composition. *Environmental Engineering Science*. vol. 25, 239-246
- Bessa, E., Sant'Anna, G., Dezotti, M. (2001). Photocatalytic/H₂O₂ treatment of oilfield produced waters. *Elsevier. Applied Catalysis B: Environmental*. 29, 125-134

- Brainerd, E. (2001) Caught in the crossflow. *Nature*.412, 387–8
- British Petroleum (BP). (2012). *Energy Outlook 2030*
- British Petroleum (BP). (2013). *Statistical Review of World Energy June 2013*
- British Petroleum (BP). (2014). *Energy Outlook 2035*
- Broussard, P., (2003). *Continued Success of the Monosep Flotation Pump*. The 13th Produced Water Seminar. Houston. EUA
- Buchan, James. (1996). Oil We're All Addicted. *New Statesman*. Vol. 135, No. 4801
- Çakmakce, M., Kayaalp, N., Koyuncu, I. (2007). Desalination of produced water from oil production fields by membrane processes. *Elsevier. Desalination*. 222, 176-186
- Campos, J., Nobrega, R., Sant'anna Jr, G. (2001), *Tratamento de água de produção de petróleo em reator biológico do tipo "Air-Lift"*. 21º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental
- Campos, W., Buarque, F., Júnior, R., Silva, D., Ruzene, D. (2012). Estudo sobre as principais tecnologias para o tratamento da água produzida. *Cadernos de Graduação - Ciências Exatas e Tecnológicas*. v 1, p 141-152
- Cavaco, P.C.C. (2004). *Gestão de tratamento de efluentes e recursos hídricos em instalações de produção de petróleo terrestres, com enfoque em novas tecnologias*. Tese de Mestrado em Sistema de Gestão do Ambiente. Universidade Federal Fluminense. Niterói. 387 pp.
- Cavaco, P., Barros, A., (2005), *Gestão de efluentes e recursos hídricos em campos de produção de petróleo terrestres*. II Simpósio de Excelência em Gestão e Tecnologia – SEGeT'2005. Brasil
- Chu, H. (2012). Oil consumption and output: What causes what? Bootstrap panel causality for 49 countries. *Elsevier. Energy Policy*. 51, 907-915
- Clark, C., Veil, J., (2009). *Produced Water Volumes and Management Practices*. Argonne National Laboratory. Environmental Science Division
- Cohen, J. (2010,10 de Maio). A History of Major Oil Spills. *The New York Times*
Acedido a 25 de Setembro de 2013
http://www.nytimes.com/interactive/2010/05/10/us/20100510_OIL_TIMELINE.html?_r=0
- College of Earth and Mineral Sciences (EMS). Acedido a 30 de Julho de 2013
http://www.ems.psu.edu/~pisupati/ACSO Outreach/Petroleum_2.html#_The_formation_of_1
- Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. 2007. Resolução Conama Nº 393. Acedido a 3 de Setembro de 2013
<http://4ccr.pgr.mpf.br/institucional/grupos-de-trabalho/gt-aguas/resolucoes-conama-docs/res39307.pdf>
- Corcoran, E., C. Nellemann, E. Baker, R. Bos, D. Osborn, H. Savelli. (2010). *Sick Water? The central role of wastewater management in sustainable development*. United Nations Environment Programme

- Dal Ferro, B. and Smith, M. 2007. *Global onshore and offshore water production*. Exploration & Production: The Oil and Gas Review 2007-OTC Edition
- Darwish, M., Al Asfour, F., Al-Najem, N. (2002). Energy consumption in equivalent work by different desalting methods: case study for Kuwait. *Elsevier*. Desalination. 152, 83-92
- Decreto-Lei nº 152/1997 de 19 de Junho. *Diário da República nº 139/97 - I Série A*. Ministério do Ambiente. Lisboa
- Decreto-Lei nº 236/1998 de 19 de Junho. *Diário da República nº 176/98 - I Série A*. Ministério do Ambiente. Lisboa
- Deng, S., Yu, G., Jiang Z., Zhang R., Ting Y. (2005). Destabilization of oil droplets in produced water from ASP flooding. *Elsevier*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 252, 113-119
- Duraisamy, R., Beni, A., Henni, A. (2013). *State of the Art Treatment of Produced Water, Water treatment*
- Ecosphere Technologies Ing. (2013). Acedido a 13 de Novembro de 2013
<http://www.ecospheretechnology.com/wastewater-engineering-technologies/ozonix>
- Environmental Impact Statement (EIS). (2012). *Oil Shale and Tar Sands Final Programmatic Environmental Impact Statement*. U.S Department of the Interior Bureau of Land Management
- Esplugas, S., Yue, P.L., Pervez, M. (1994). Degradation of 4-chlorophenol by photolytic oxidation. *Elsevier*. Water Research. 28, 1323-1328
- Ettouney, H., El-Dessouky H., Gowin P., Faibish, R., Gowin, P. (2002). Evaluating the economics of desalination. *Chem Eng Prog* 2002. Vol 98, p32–39.
- Exxon Mobil. (2013). Acedido a 30 de Setembro de 2013
http://www.exxonmobil.com/Corporate/about_issues_valdez.aspx
- Faustine, C. (2008). *Environmental review of petroleum industry effluents analysis*. Master of Science Thesis. KTH | School of Industrial Engineering and Management. 76 pp
- Freire, D., Cammarota, M., Sant'Anna, G. (2001). *Biological treatment of oil field wastewater in a sequencing batch reactor*, *Environ. Technol.* 22, 1125-1135
- Freeman, B., Pinnau, I. (1999). *Membrane Formation and Modification*. American Chemical Society
- Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO). (2009). *How to Feed the World in 2050*
- Fujishima, A., Honda, K. (1972). Electrochemical photolysis of water at a semiconductor Electrode. *Nature*. 238, 37-38
- Gabardo, I.T. (2007). *Caracterização química e toxicológica da água produzida descartada em plataformas de óleo e gás na costa brasileira e seu comportamento dispersivo no mar*. Tese de Doutorado em Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. 261 pp
- Gadd, G., (2004). Microbial influence on metal mobility and application for bioremediation. *Elsevier*. *Geoderma*. 122, 109-119

- Glasby, G. (2006). *Review Abiogenic Origin of Hydrocarbons: An Historical Overview*. University of Tokyo. Resource Geology. vol 56, 85-98
- Gordon, S. (2012). *Understanding Unconventional Oil*. Carnegie Middle East Center. Acedido a 3 de Outubro de 2013
<http://carnegie-mec.org/publications/?fa=48007#>
- Graham, S., (2003, 19 de Dezembro). Environmental Effects of ExxonValdez Spill Still Being Felt. *Scientific American*
- Greenpeace International. *Oil wars*. Acedido a 10 de Julho de 2013
<http://www.greenpeace.org/international/en/news/Blogs/makingwaves/oil-wars/blog/40030/>
- Grigson, S.,Wilkinson, A.,Johnson, P.,Moffat C., McIntosh, A., (2000) *Measurement of oilfield chemical residues in produced water discharges and marine sediments*. Rapid Commun. Mass Spectrom
- Guerra, K., Dahm, K., Dundorf, S. (2011). *Oil and Gas Produced Water Management and Beneficial Use in the Western United States*. U.S. Department of the Interior Bureau of Reclamation Science and Technology Program Report No. 157
- Hamed, A., (2004). *Evolutionary developments of thermal desalination plants in the Arab gulf region*. Beirut Conference
- Hansen, B., Davies, S. (1994) Review of potential technologies for the removal of dissolved components from produced water. *Chem. Eng. Res. Des.* 72, 176–88
- He, Y.,Jiang Z. (2008). Technology review: treating oilfield wastewater. *Filtr Sep*, 45, 14-16
- Hegement, P. (1997). *Production Logging for Reservoir Testing*
- Heins,W., Peterson, D. (2005). Use of evaporation for heavy oil produced water treatment. *Journal of Canadian Petroleum Technology*. 44, 26-30
- Henderson, S., Grigson, S., Johnson. P., Roddie, B. (1999). Potential Impact of production chemicals on the toxicity of produced water discharges from North Sea oil platforms. *Elsevier*. Marine Pollution Bulletin. 38, 1141-1151
- Houcine, M. (2002). *Solution for heavy metals decontamination in produced water/case study in southern Tunisia*. International Conference on Health, Safety and Environment in Oil and Gas Exploration and Production, Kuala Lumpur, Malaysia
- Hsu, C., Robinson, P., (2006). Pratical Advances in Petroleum Processing – Volume 1. *Springer Science+Business Media*
- Igunnu, E., Chen, G. (2012).Produced water treatment technologies. *International Journal of Low-Carbon Technologies*, 0, 1-21
- Indexmundi. (2013). Acedido a 3 de Julho de 2013
<http://www.indexmundi.com/energy.aspx?product=oil&graph=consumption>
- International Energy Agency (IEA). (2012). *Energy Technology Perspectives 2012 - Pathways to a Clean Energy System*

- International Energy Agency (IEA). (2013). Acedido a 2 de Agosto de 2013
<http://www.iea.org/aboutus/faqs/oil/>
- International Marine Consultancy (IMC). (2013). Acedido a 25 de Julho de 2013
<http://www.imcbrokers.com/blog/overview/detail/classifications-of-crude-oil>
- International Oil and Gas Association. (OGP). (1994). *Production water treatment: current and emerging technologies*. Report no. 211
- International Oil and Gas Association. (OGP). (2000). *Guidelines for produced water injection*. Report no. 302
- International Oil and Gas Association. (OGP). (2002). *Aromatics in produced water: occurrence, fate & effects, and treatment*. Report no. 324
- International Oil and Gas Association. (OGP). (2005). *Fate and effects of naturally occurring substances in produced water on the marine environment*. Report no. 364
- Khawaji, A., Kutubkhanah I., Wie J. (2008). Advances in seawater desalination technologies. *Elsevier*. Desalination. 221, 47-69
- Kitasey, S., Narotzky, N. (2011). *Global Oil Market Resumes Growth after Stumble in 2009*. Vital Signs. Acedido a 8 de Junho de 2012
<http://vitalsigns.worldwatch.org/vs-trend/global-oil-market-resumes-growth-after-stumble-2009>
- Klasson, K., Tsouris, C., Jones, S., Dinsmore, M., Walker, A., DePaoli, D., Yiaccoumi, S., Vithayaveroj, V., Counce, R., Robinson, S. (2002). *Ozone Treatment of Soluble Organics in Produced Water*. Petroleum Environmental Research Forum Project 98-04
- Knudsen B., Hjelsvold M., Frost T., Grini P., Willumsen C. and Torvik H. (2004). *Meeting the zero discharge challenge for produced water*. Proceeding of the Seventh SPE International Conference on Health, Safety, and Environment in Oil and Gas Exploration and Production, Calgary
- Lee, S., (1991). *Oil Shale Technology*. CRC Press
- Li, G., T. A., Nie, X., Sheng, G., Zeng, X., Fu, J., Lin, Z., Zeng E. (2007). Mutagenicity assessment of produced water during photoelectrocatalytic degradation. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 26, 416-423
- Liao, Z., Liu, Y., Xu, Z. (2009). Environmental emergency response and preparedness system based on case-based reasoning. *Environmental Pollution and Control*. 31, 86-89.
- Liao, Z., Hannam, P., Xia, X., Zhao, T. (2012). Integration of multi-technology on oil spill emergency preparedness. *Elsevier*. Marine Pollution Bulletin, 64, 2117-2128
- Ma, H., Wang, B. (2006). Electrochemical pilot-scale plant for oil field produced wastewater by M/C/Fe electrodes for injection. *Elsevier*. Journal of Hazardous Materials. 132, 237-243
- Macedo, V.A.P (2009). *Tratamento de água de produção de petróleo através de membranas e processos oxidativos avançados*. Tese de Mestrado em Engenharia Química. Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo. Brasil. 98 pp.
- Maggio, C, Cacciola, G. (2012). When will oil, natural gas, and coal peak?. *Elsevier*. Fuel. 98, 111-123

- Maki, A. (1991). The Exxon Valdez oil spill: Initial environmental impact assessment – Part 2. *Environ. Sci. Technol.* Vol. 25, 24-29
- Maurício, R. (2012). Folhas de apoio às aulas de Técnicas de Drenagem e Tratamento de Águas Residuais. FCT/UNL
- Mendeleyev, D. (1877). *L'origine du petrole*. Rev. Sci., 2e Ser., 8, 409–416
- Mendonça, E., Ferreira, J., Sobrinho, M. (2013). Tratamento da água de produção de petróleo através de processos combinados. *Revista AIDIS de Ingeniería y Ciencias Ambientales : Investigación, Desarrollo y Práctica*
- Metcalf, & Eddy. (2003). *Wastewater Engineering – treatment and reuse*. 4th Edition. McGraw-Hill International Editions. New York
- Mileva, E. Siegfried, N. (2012). Oil market structure, network effects and the choice of currency for oil invoicing. *Elsevier. Energy Police*. 44, 385-394
- Mo, K., Lee, S., Seong, P., (2007). A neural network based operation guidance system for procedure presentation and operation validation in nuclear power plants. *Elsevier. Annals of Nuclear Energy*. 34, 813-823
- Mondal, S., Wickramasinghe, S. (2008). Produced water treatment by nanofiltration and reverse osmosis membranes. *Elsevier. Journal of Membrane Science*. 322, 162-170
- Morrow, L., Martir, W., Aghazeynali, H., Wright, D. (1999). Process of treating produced water with ozone. *US Patent*. 5, 868-945
- Moura, I.N.S.N (2012). *Opções de tratamento de águas residuais por sistemas clássicos de lamas activadas numa perspectiva de minimização de recursos aplicados*. Tese de Mestrado em Engenharia do Ambiente (Ramo Sanitária). Faculdade de Ciências e Tecnologia – Universidade Nova de Lisboa, Lisboa. 114 pp
- Na, J., Im, C., Chung, S., Lee, K. (2012). Effect of oil shale retorting temperature on shale oil yield and properties. *Elsevier. Fuel*, 95, 131-135
- Neff, J., (2002) *Bioaccumulation in Marine Organisms: Effect of Contaminants from Oil Well Produced Water*. Elsevier Science, 1th edition
- NewLogic Research, Inc. (2004). *Using VSEP to Treat Produced Water -An Effective and Economical Solution*. Acedido a 18 de Novembro de 2013
<http://www.vsep.com/pdf/ProducedWater.pdf>
- Oil 150. Acedido a 11 de Junho de 2013
<http://www.oil150.com/media/news-letter/>
- Organization of the Petroleum Exporting Countries OPEC. (2012). *World Oil Outlook 2012*
- Organization of the Petroleum Exporting Countries OPEC. (2014). *Monthly oil market report – 12 February*
- Otton, J. (2006) *Environmental Aspects of Produced-water Salt Releases in Onshore and Coastal Petroleum-producing Areas of the Conterminous U.S. – A Bibliography*. U.S. Geological Survey. U.S. Department of the Interior

- Owen, N., Inderwildi, O., King, D. (2010). The status of conventional world oil reserves- Hype or cause for concern?. *Elsevier. Energy Police*. 38, 4743-4749
- Pacheco, J. (1999). *O petróleo: definição, geração, migração, acumulação*. GeoForum 1999/2000. Universidade do Minho. Instituto Geológico e Mineiro
- Paes, C. (2011, 18 de Outubro). *Os maiores derrames de petróleo da história (gráfico animado)*. Expresso. Acedido em 25 de Setembro de 2013
<http://expresso.sapo.pt/os-maiores-derrames-de-petroleo-da-historia-grafico-animado=f681494>
- Palmer, L., Beyer, A., Stock, J. (1981). Biological oxidation of dissolved compounds in oilfield produced water by a field pilot biodisk. *Journal of Petroleum Technology*. 33, 1136-1140
- PFC Energy. Acedido a 11 de Fevereiro de 2014
<https://www.pfcenergy.com/PFC-Energy-50/PFC-Energy-50>
- Pérez, R., Cabrera, G., Gómez, J., Ábalos, A., Cantero, D. (2010), Combined strategy for the precipitation of heavy metals and biodegradation of petroleum in industrial wastewaters. *Elsevier. Journal of Hazardous Materials*, 182, 896-902
- Peterson, P., Zhao, H. (2006). *Advanced Multiple Effect Distillation Processes for Nuclear Desalination*. American Nuclear Society Winter Meeting
- Petrobras. (2011). *Relatório de sustentabilidade 2011*
- Petrobras. (2012). *Relatório de sustentabilidade 2012*
- Petrobras. (2013). *Plano de negócios e gestão 2013-2017*
- Petrobras. (2014a). Acedido a 10 de Fevereiro de 2014
<http://www.petrobras.com/pt/quem-somos/perfil/>
- Petrobras. (2014b). Acedido a 10 de Fevereiro de 2014
<http://www.petrobras.com/pt/quem-somos/presenca-global/>
- Petrobras. (2014c). Acedido a 11 de Fevereiro de 2014
<http://www.petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/areas-de-atuacao/exploracao-e-producao-de-petroleo-e-gas/pre-sal/>
- Pita, F. (2002) *Tratamento de águas residuais domésticas* Vol. II. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, Coimbra.
- Population Institute. (2010). *Population and Water*. Acedido a 26 de Setembro de 2013
http://www.populationinstitute.org/external/files/Fact_Sheets/Water_and_population.pdf
- Pouliot, R., Rochefort, L., Graf, M. (2012). Impacts of oil sands process water on fen plants: Implications for plant selection in required reclamation projects. *Elsevier. Environmental Pollution*
- Pramanik, B., Fatihah, S., Shahrom, Z., Ahmed, E. (2012). Biological aerated filters (BAFs) for carbon and nitrogen removal: a review. *Journal of Engineering Science and Technology*. 7, 428-446
- Produced Water Society (PWS). (2013a). Acedido a 1 de Setembro de 2013
http://producedwatersociety.com/index.php/produced_water_facts/

- Produced Water Society (PWS). (2013b). Acedido a 1 de Setembro de 2013
http://producedwatersociety.com/pdf/produced_water_regulatory_requirements.pdf
- Produced Water Treatment and Beneficial Use Information Center (AQWATEC). (2009). *Technical assessment of produced water treatment technologies*. Acedido a 13 de Outubro de 2013
http://aqwatec.mines.edu/research/projects/Tech_Assessment_PW_Treatment_Tech.pdf
- Produced Water Treatment and Beneficial Use Information Center (AQWATEC). (2013). Acedido a 12 de Setembro de 2013
http://aqwatec.mines.edu/produced_water/intro/pw/index.htm
- Prosep (2006). *The C-tour process for produced water treatment*
- Pulido, J. (2004). *O petróleo e Portugal: o mundo do petróleo e o seu impacto no nosso país*. Tribuna da história. Lisboa. p 295-307
- Radovic, L. (1997). *Energy and Fuels in Society: Analysis of Bills and Media Reports*. McGraw-Hill Custom Publishin
- Rasquilha, F.J.T. (2010). *Contribuição para o tratamento e gestão das lamas em excesso das estações de tratamento de águas residuais – Caso de estudo de optimização para 4 ETAR do concelho de Elvas*. Tese de Mestrado em Engenharia do Ambiente (Ramo Sanitária). Faculdade de Ciências e Tecnologia – Universidade Nova de Lisboa, Lisboa. 204 pp
- Ray. J, Engelhardt, F. (1992). *ProducedWater: Technological/Environmental Issues and Solutions. International Water Symposium*. Environmental Science Research. vol 46 . Acedido a 14 de Setembro de 2013
<http://books.google.pt/books?id=0BFDzWFL8t8C&lpg=PP1&hl=ptT&pg=PP1#v=onepage&q&f=false>
- Reynolds, R., Kiker, R. (2003). *Produced Water and Associated Issues. A Manual for the Independent Operator*. Petroleum Technology Transfer Council
- Roberts, P. (2004). *The end of oil – The decline of the petroleum economy nd the rise of a new energy order*. 1ª Edição, Bloomsbury. Grã Bretanha
- Robinson, R., 1966. *The origins of petroleum*. Nature. 212, 1291-1295
- Rodrigues, J.B.S.B.M. (2008). *Contributo para o estudo das principais tecnologias de tratamento utilizadas no tratamento de efluentes provenientes da indústria petrolífera*. Tese de Mestrado em Engenharia do Ambiente (Ramo Sanitária). Faculdade de Ciências e Tecnologia – Universidade Nova de Lisboa, Lisboa. 115 pp
- Rogner, H. (1997). An assessment of world hydrocarbon resources. *Annu. Rev. Energy Environ.* 22, 217-262
- Russo, E., Raposo, A., Fernando, T., Gattass, M., (2004). *A realidade virtual na Indústria de exploração e produção de petróleo*. Conceitos e Tendências – Livro do Pré- Simpósio SVR. São Paulo
- Sagle, A., Van Wagner, .E, Jua, H., McCloskeya, B., Freeman, B.(2009). PEG-coated reverse osmosis membranes: Desalination properties and fouling resistance. *Elsevier. Journal of Membrane Science*. 340, 92-108

- Santaella, S., Júnior, F., Gadelha, D., Aguiar, R., Arthaud, Isabelle., Leitão, R.,. (2009). Tratamento de efluentes de refinaria de petróleo em reatores com *Aspergillus niger*. *Eng Sanit Ambient*. v.14 n.1, 139-148
- Schank, R.,(1982). *Dynamic memory. A theory of reminding and learning in computers and people*. Cambridge University Press, Cambridge, UK
- Scholz, W., Fuchs, W. (1999). Treatment of oil contaminated wastewater in a membrane bioreactor. *Elsevier. Water research*. 34, 3621-3629
- Schlumberger. (2000). *Water control*
- Silva, C.R.R. (2000) *Água produzida na extração de petróleo*. Monografia de Especialização em Gerenciamento e Tecnologias Ambientais na Indústria. Universidade Federal da, Brasil 27 pp
- Sirivedhin, T., McCue, J., Dallbauman, L.(2004). Reclaiming produced water for beneficial use: salt removal by electrodialysis. *Elsevier. Journal of Membrane science*. 243, 335-343
- Sirkar, K., Li. B. (2003). *Novel membrane and device for direct contact membrane distillation-based desalination process: phase II*. Bureau of Reclamation, Denver, Colorado
- Sondex, (2006). *Standard length and short compact production logging toolstrings - User guide*
- Souza, L.F. (2002). *Análise térmica de um dessalinizador de múltiplo efeito para obtenção de água potável*. Tese de Mestrado em Engenharia Mecânica. Universidade Federal de Paraíba. Brasil. 72 pp
- Spinosa, L., Veslind, P. (2001). *Sludge into biosolids - processing, disposal, utilization*. 1st Edition. IWA Publishing . United Kingdom
- Stephenson, M. (1992) A survey of produced water studies. *Environmental Science Research*. 46, 1-11
- Stevens, W. (1989, 4 de Abril). Size of Oil Spill May Be No Guide to Its Impact. *The New York Times*
- Stewart, M., Arnold., K. (2011). *Produced Water Treatment Field Manual*. Gulf Professional Publishing. USA. p-5-90
- The E&P Forum. (1993). *Exploration & Production (E&P) Waste Management Guidelines* .Report No. 2.58/196
- The Nexus Group water sustainability solutions (Nexus Group). (2013). *Technical brief - Oil and Gas Produced Water Treatment Technologies* .Acedido a 12 de Outubro de 2013 http://nexusgroupsolutions.com/TechnicalBrief_Produced%20Waters.pdf
- The Society of Petroleum Engineers (SPE). (2006). *The Use of Reed bed Technology for Treating Oil Production Waters in the Sultanate of Oman*
- The Society of Petroleum Engineers (SPE). (2011). *Challenges in Reusing Produced Water*
- The Society of Petroleum Engineers (SPE). (2012). *Produced Water Treatment: Yesterday, Today, and Tomorrow*

- Totten, G. (2004). A Timeline of highlights from the histories of ASTM committee D02 and the petroleum industry. *ASTM Standardization News magazine*. Acedido a 7 de Junho de 2012
http://www.astm.org/COMMIT/D02/to1899_index.html
- United Nations, International (UN). (2013a). *Decade for action "Water for life" 2005-2015*, acedido a 12 de Junho de 2013
<http://www.un.org/waterforlifedecade/scarcity.shtml>
- United Nations, International (UN). (2013b). *World Population Prospects: The 2012 Revision*
- United Nations Environment Programme (UNEP). (1997a). *Environmental management in oil and gas exploration and production - An overview of issues and management approaches*
- United Nations Environment Programme (UNEP). (1997b). *Source Book of Alternative Technologies for Freshwater Augmentation in Latin America and the Caribbean*
- United Nations Environment Programme (UNEP). (2012a). *Fresh Water for the future A synopsis of UNEP activities in water*
- United Nations Environment Programme (UNEP). (2012b). *Healthy water for sustainable development – UNEP Operational strategy for freshwater 2012-2016*
- United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization. UNESCO. (2009). *Water in a changing world*. Report 3
- United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization. UNESCO. (2012). *Managing Water Report under Uncertainty and Risk*. The United Nations World Water development report 4
- U.S. Department of Labor (DOL). (2013). *Oil and Gas Well Drilling and Servicing eTool*. Acedido a 9 de Outubro de 2013
https://www.osha.gov/SLTC/etools/oilandgas/glossary_of_terms/glossary_of_terms_p.html
- U.S Energy Information Organization (EIA). (2013). Acedido a 29 de Agosto de 2013
<http://www.eia.gov/finance/markets/supply-nonoppec.cfm>
- U.S Energy Information Organization (EIA). (2014a). Acedido a 9 de Fevereiro de 2014
<http://www.eia.gov/countries/index.cfm?view=reserves>
- U.S Energy Information Organization (EIA). (2014b). Acedido a 9 de Fevereiro de 2014
<http://www.eia.gov/countries/index.cfm?topL=imp>
- U.S Energy Information Organization (EIA). (2014c). Acedido a 9 de Fevereiro de 2014
<http://www.eia.gov/countries/index.cfm?topL=exp>
- U.S Environmental Protection Agency (EPA). (2013). Acedido a 30 de Setembro de 2013
<http://www.epa.gov/osweroe1/content/learning/exxon.htm>
- U.S Geological Survey. (USGS) (2002). *Produced Waters Database*. U.S. Department of the Interior

- U.S The National Energy Technology Laboratory.(NETL). (2013a). *Produced Water Management Technology Descriptions. Fact Sheet - Downhole Separation*. Acedido a 9 de Outubro de 2013
<http://www.netl.doe.gov/technologies/pwmis/techdesc/downsep/index.html>
- U.S The National Energy Technology Laboratory.(NETL). (2013b) *Produced Water Management Technology Descriptions. Fact Sheet - Underground Injection for Disposal*. Acedido a 9 de Outubro de 2013
<http://www.netl.doe.gov/technologies/pwmis/techdesc/injectdisp/index.html>
- U.S The National Energy Technology Laboratory (NETL). (2013c). *Produced Water Management Technology Descriptions Fact Sheet - Physical Separation*. Acedido a 3 de Novembro de 2013
<http://www.netl.doe.gov/technologies/pwmis/techdesc/physep/index.html>
- U.S The National Energy Technology Laboratory (NETL). (2013d). *Produced Water Management Technology Descriptions Fact Sheet - Adsorption*. Acedido a 4 de Novembro de 2013
<http://www.netl.doe.gov/technologies/pwmis/techdesc/adsorp/index.html>
- U.S The National Energy Technology Laboratory (NETL). (2013e). *Produced Water Management Technology Descriptions Fact Sheet - Flotation*. Acedido a 4 de Novembro de 2013
<http://www.netl.doe.gov/technologies/pwmis/techdesc/float/index.html>
- U.S The National Energy Technology Laboratory (NETL). (2013f). *Produced Water Management Technology Descriptions. Fact Sheet - Membrane Processes*. Acedido a 1 de Novembro de 2013
<http://www.netl.doe.gov/technologies/pwmis/techdesc/membrane/index.html>
- U.S The National Energy Technology Laboratory (NETL). (2013g). *Produced Water Management Technology Descriptions. Fact Sheet - Oxidation*. Acedido a 1 de Novembro de 2013
<http://www.netl.doe.gov/technologies/pwmis/techdesc/oxidation/index.html>
- U.S The National Energy Technology Laboratory (NETL). (2013h). *Produced Water Management Technology Descriptions. Fact Sheet - Thermal Distillation*. Acedido a 3 de Novembro de 2013
<http://www.netl.doe.gov/technologies/pwmis/techdesc/thermal/index.html>
- Veil, J., Pruder, M., Elcock, D.,Redweik, R. (2004). *A White Paper Describing Produced Water from Production of Crude Oil, Natural Gas, and Coal Bed Methane*. U.S Department of Energy. National Energy Technology Laboratory
- Veil, J. (2007). *Research to Improve Water-use Efficiency and Conservation: Technologies and Practice*. Argonne National Laboratory. Environmental Science Division
- Veil, J. (2009). *Produced Water Management Options –One Size Does Not Fit All*. Society of Petroleum Engineers
- Visvanathan, C., Aim, R.B., Parameshwaran, K.,(2000). *Membrane separation bioreactors for wastewater treatment*. Environ. Sci. Technol. 30, 1-48

- Vörösmarty, J., McIntyre, P., Gessner, M., Dudgeon, D., Prusevich, A., Green, P., Glidden, S., Bunn, S., Sullivan, C., Reidy Liermann, C., Davies, P. (2010). Global threats to human water security and river biodiversity. *Nature*. 467, 555-561. Acedido a 26 de Setembro de 2013
<http://www.nature.com/nature/journal/v467/n7315/full/nature09440.html>
- Wake, H., 2005. Oil refineries: a review of their ecological impacts on the aquatic environment. *Elsevier. Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 62, 131-139
- Watson, I., Morin, O., Henthornem L. (2003). *Desalting Handbook for Planners*, Third Edition. U.S. Department of the Interior Bureau of Reclamation Science and Technology Program Report No. 72
- Welsh, E., (2012, 25 de Julho). Tecnologia avança para extrair petróleo de areias betuminosas. *The Wall Street Journal*
- Wiszniewski, J., Ziembinska, A., Ciesielski, S. (2011). Removal of petroleum pollutants and monitoring of bacterial community structure in a membrane bioreactor. *Elsevier. Chemosphere*, 83, 49-56
- Yang, Z., Zhang, N. (2005). Treatment of produced wastewater by flocculation settlement-Fenton oxidation-adsorption method. *Xi'an Shiyu University (Natural Science)*. 20. 50-53
- Zhao, X., Wang Y., Ye, Z., Borthwick, A., Ni, J. (2006). Oil field wastewater treatment in biological aerated filter by immobilized microorganisms. *Elsevier. Process Biochem.* 41, 1475-1483